

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

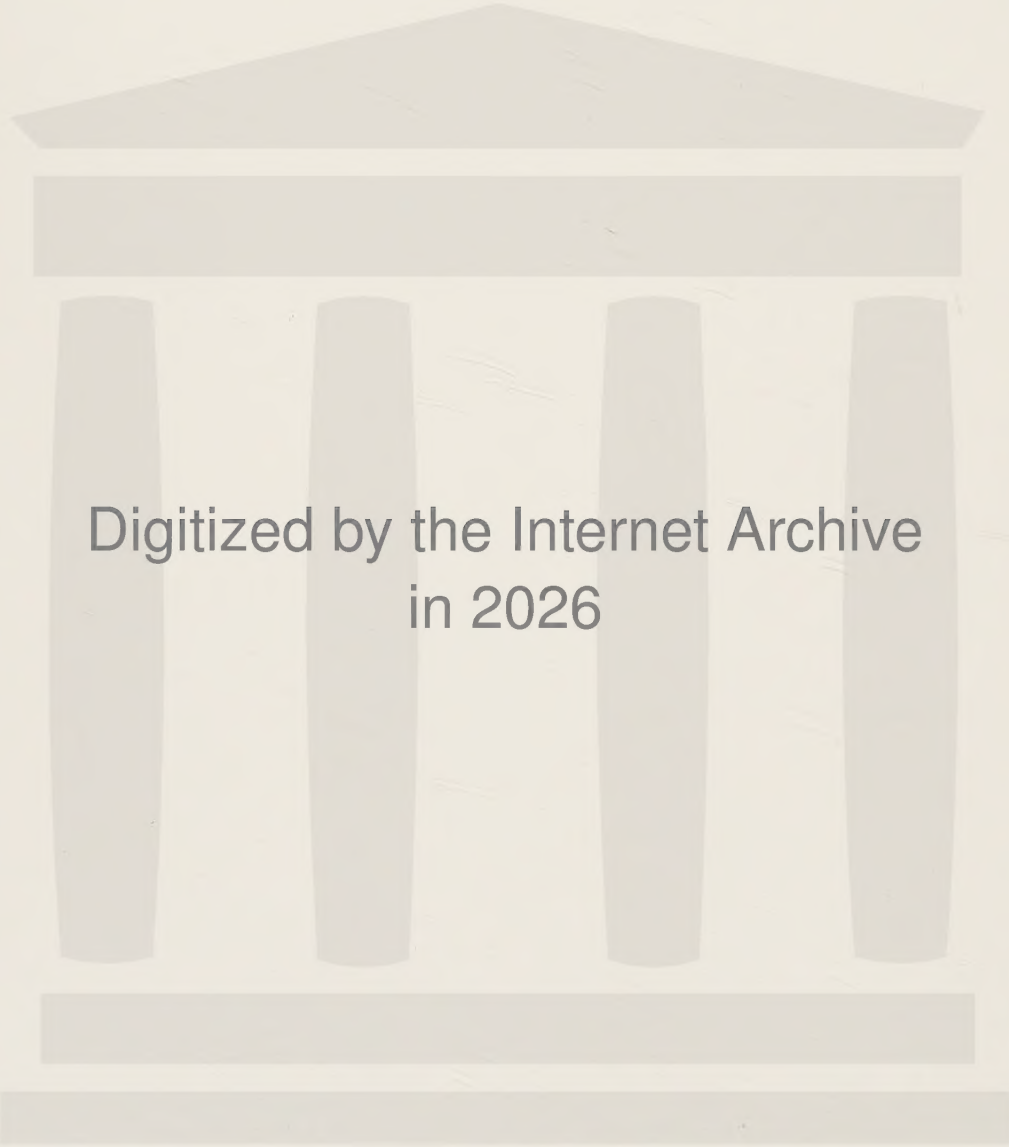
Francis CHATELUT

ingenieur I.N.S.A

**PREPARATION DES FLUORURES DE CALCIUM
STRONTIUM, MAGNESIUM ET BARYUM
PAR REACTION DU FLUOR GAZEUX SUR LES
SOLUTIONS DES CHLORURES CORRESPONDANTS.**

soutenue le 14 septembre 1972
devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD	président
S. TEICHNER	} examinateurs
P. PLURIEN	
O. HARTMANSHENN	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0021

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Francis CHATELUT

ingenieur I.N.S.A

**PREPARATION DES FLUORURES DE CALCIUM
STRONTIUM, MAGNESIUM ET BARYUM
PAR REACTION DU FLUOR GAZEUX SUR LES
SOLUTIONS DES CHLORURES CORRESPONDANTS.**

soutenue le 14 septembre 1972
devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD	président
S. TEICHNER	} examinateurs
P. PLURIEN	
O. HARTMANSHENN	

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J. C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. d'Education physique et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. des Sciences odontologiques

M. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

Mlle le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur R. FONTANGES

U.E.R. de Physique Nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique

M. le Professeur J. MATHIEU

Observatoire

M. le Professeur J. H. BIGAY

Institut Universitaire de Technologie 1

M. le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie 2

M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A Monsieur le Professeur Charles EYRAUD,
en témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique de l'Université Claude Bernard - LYON, sous la Direction de Monsieur le Professeur Charles EYRAUD. Je lui suis profondément reconnaissant pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et les conseils avisés qu'il m'a prodigués tout au long de mes recherches.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur S. TEICHNER, Professeur à l'Université Claude Bernard - LYON, Monsieur P. PLURIEN, Directeur du Génie Industriel au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur O. HARTMANSHENN, Chef de service à la Direction du Génie Industriel du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, pour l'intérêt qu'il a manifesté tout au long de mes travaux et pour les conseils et les encouragements qu'il a su me donner.

Ma gratitude s'adresse enfin à tous mes camarades de laboratoire pour leur aide efficace et le climat de sympathie qu'ils ont su créer, en particulier Mesdames CHATELUT et VINCENT, Mademoiselle BARDOT et Monsieur BERODIAS.

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I - RAPPELS</u>	
A/ Généralités sur les fluorures alcalino-terreux	5
- Elaboration	
- Chlorofluorures	
- Hydrogénofluorures	
B/ Fluoration en phase liquide	10
<u>CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u>	
A/ Appareillage	13
B/ Conditions expérimentales	19
C/ Etude des produits formés	20
- Phase gazeuse	
- Phase liquide	
- Phase solide	
<u>CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	43
A/ Etude de la phase liquide	45
B/ Etude de la phase gazeuse	50
C/ Acidité des solutions	65
D/ Germination	72
E/ Sédimentation	81
<u>CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	95
A/ Formation des fluorures de magnésium, calcium, strontium	97
B/ Fluoration du chlorure de baryum	107
C/ Etude de l'hydrogénofluorure de baryum	119
<u>CONCLUSION</u>	141
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	143

INTRODUCTION

L'utilisation de plus en plus importante des solides finement divisés en catalyse et dans la métallurgie des poudres a conduit, ces dernières années, à développer les recherches tant dans le domaine de l'élaboration que le domaine de l'analyse texturale de ces solides.

Les propriétés et les utilisations dépendent dans une large mesure du degré de division, de la pureté, de la texture, qui eux-mêmes dépendent du mode de production.

Le présent travail a pour but l'étude de la formation des fluorures alcalino-terreux par fluoration directe en phase aqueuse des chlorures correspondants. Cette méthode de préparation présente l'avantage de donner des poudres très finement dispersées.

Cette étude se limitera aux fluorures de baryum, calcium, strontium et magnésium.

Ce choix a été guidé par deux considérations :

- Les chlorures sont solubles ;
- Les fluorures correspondants sont insolubles et ne forment pas d'hydrates.

Dans un premier chapitre, nous rappellerons brièvement les différentes méthodes d'obtention des fluorures alcalino-terreux et les processus de fluoration en phase liquide. Après un chapitre traitant des techniques expérimentales, nous développerons et interpréterons nos résultats.

CHAPITRE I

RAPPELS

A - GENERALITES SUR LES FLUORURES ALCALINO-TERREUX

Les fluorures alcalino-terreux se distinguent des autres fluorures car ils ne forment pas d'hydrates. Le faible rayon de l'anion associé à la haute énergie du réseau empêche la coordination de l'eau autour du cation.

Les calculs théoriques faits par YATSIMIRSKIY prouvent que l'existence de cristaux hydratés de magnésium et de calcium est impossible (1).

Différents modes de préparation des fluorures alcalino-terreux

a) Fluoruration directe

La synthèse directe des fluorures de magnésium et de strontium a été réalisée par MOISSAN dès 1887 (2) (3). La combustion est rapide, cette réaction très exothermique est difficilement contrôlable.

b) Fluoruration par l'acide fluorhydrique

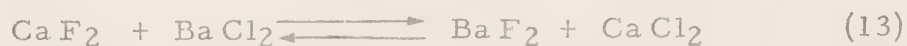
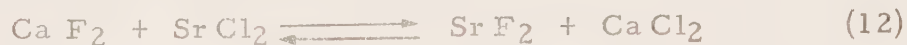
L'action de l'acide fluorhydrique sur les oxydes (4) (5), les hydroxydes (6), les carbonates (7) (8) ou les halogénures (9) (10) conduit à la formation du fluorure correspondant.

c) Action des fluorures sur les sulfates

Le fluorure d'ammonium ou les fluorures alcalins réagissent avec les sulfates et donnent le fluorure insoluble et un sulfate alcalin (11).

d) Substitution d'halogène

Les chlorures et fluorures alcalino-terreux peuvent se déplacer mutuellement suivant les réactions :



e) Décomposition de sels doubles

Les fluorures de magnésium, de calcium, de baryum peuvent être obtenus respectivement à partir de NH_4MgF_3 chauffé à 700°C (14), CaSiF_6 (15), et BaSiF_6 (16).

Il est à noter que certaines de ces méthodes en phase liquide conduisent, d'après POULENC à un "fluorure amorphe", d'autres à des précipités colloïdaux cristallisant rapidement (17). Ces précipités finement dispersés sont de remarquables adsorbants.

Chlorofluorures des terres alcalines

La substitution d'halogène peut conduire à la formation de différents composés intermédiaires.

PLATO dès 1907 (18) montra l'existence des sels doubles de baryum, calcium et de strontium, respectivement Ba F Cl , Ca F Cl , Sr F Cl , à l'aide des courbes de refroidissement des systèmes $\text{Ba Cl}_2 - \text{Ba F}_2$, $\text{Ca Cl}_2 - \text{Ca F}_2$, $\text{Sr Cl}_2 - \text{Sr F}_2$.

CAMPBELL et CAMPBELL (19) étudiant les systèmes précédents en solution aqueuse ont isolé uniquement le chlorofluorure de baryum et suggéré l'existence de l'eutectique $\text{Ba F}_2 - \text{Ba Cl F}$. Les sels doubles de calcium et de strontium sont probablement dissociés en solution suivant l'équilibre :



D'après CAMPBELL la formation en phase liquide du chlorofluorure de baryum est due à la plus grande solubilité du fluorure de baryum.

En 1955 FESSENDEN et LEWIN (20) ont identifié le composé Ba_2ClF_3 par précipitation à partir de sulfate de baryum dans une solution contenant des ions chlorure et fluorure.

La fluoration du chlorure de baryum conduit donc sous certaines conditions aux phases intermédiaires $\text{Ba}_2\text{Cl}_3\text{F}$, BaClF , Ba_2ClF_3 .



Les études cristallographiques ont confirmé l'existence des phases BaClF et Ba_2ClF_3 .

Hydrogénofluorures des terres alcalines

La dissociation de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse suivant l'équilibre :



entraîne la formation d'hydrogénofluorures suivant la réaction :



Les hydrogénofluorures alcalins sont les plus stables. Leur existence a été mentionnée par POULENC (10). Les cations de valence 1 peuvent donner des polyhydrogénofluorures (21) (22), leur stabilité décroissant avec le nombre de molécules d'acide fluorhydrique fixées (23) (24).

Suivant I. G. RYSS (25) la stabilité de ces sels décroît en augmentant la charge et croît en augmentant la polarisation du cation. Il mentionne la probabilité d'existence des hydrogénofluorures des terres alcalines.

D'après SOKOLOV (26), les polarisabilités des cations étant les suivantes :

Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
0,103	0,552	1,02	1,86 $\times 10^{-24}$

la stabilité des hydrogénofluorures alcalino-terreux croît du magnésium au baryum.



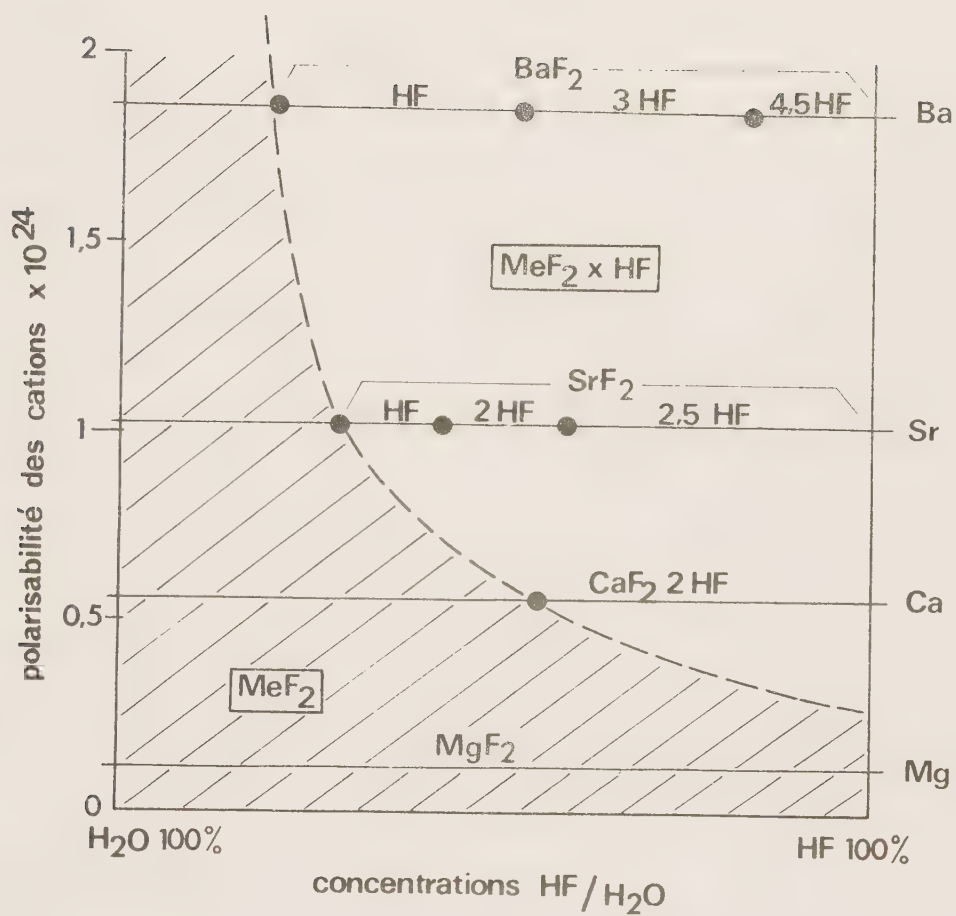
Récemment JACHE et CADY (27) ont confirmé l'existence de ces hydrogénofluorures au moyen des courbes de solubilité des fluorures dans l'acide fluorhydrique.

CLIFFORD and MORRIS (28) obtiennent un hydrogénofluorure de baryum stable. PAVLENCO isole $\text{Ba F}_2 \cdot 2,5 \text{ HF}$ par évaporation d'une solution de fluorure de baryum dans l'acide fluorhydrique (29).

Depuis 1966, les travaux systématiques d'IKRAMI et NIKOLAEV (30) (31) (32) sur les systèmes $\text{HF} - \text{Me F}_n - \text{H}_2\text{O}$ pour des concentrations $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ variant de 0 à 100 % prouvent l'existence de nombreux hydrogénofluorures de formule $\text{Me F}_n \times \text{HF}_y \text{H}_2\text{O}$. Les fluorures alcalino-terreux ne donnent pas d'hydrates par l'eau et donnent des hydrogénofluorures de formule $\text{Me F}_2 \times \text{HF}$.

Les études de diffraction des rayons X prouvent l'existence des composés suivants à 0° C.

Précipité	Composition de la solution	
$\text{Ba F}_2 \quad \text{HF}$	$18,4 < \text{HF}/\text{H}_2\text{O} < 51,7 \%$	
$\text{Ba F}_2 \quad 3 \text{ HF}$	$56,3 < \text{HF}/\text{H}_2\text{O} < 82,7 \%$	
$\text{Ba F}_2 \quad 4,5 \text{ HF}$	$83,7 < \text{HF}/\text{H}_2\text{O} < 100 \%$	(33)
$\text{Sr F}_2 \quad \text{HF}$	$28,6 < \text{HF}/\text{H}_2\text{O} < 41,2 \%$	
$\text{Sr F}_2 \quad 2 \text{ HF}$	$42,4 < \text{HF}/\text{H}_2\text{O} < 58,6 \%$	
$\text{Sr F}_2 \quad 2,5 \text{ HF}$	$60,8 < \text{HF}/\text{H}_2\text{O} < 100 \%$	(34)
$\text{Ca F}_2 \quad 2 \text{ HF}$	$55,6 < \text{HF}/\text{H}_2\text{O} < 100 \%$	(35)



différents domaines d'existence des hydrogénéofluorures

Tableau 1

Le fluorure de magnésium ne donne pas de composé avec l'acide fluorhydrique (36). Ces résultats sont résumés dans le tableau I.

Les cinétiques de décomposition thermique des hydrogénofluorures confirment la plus grande stabilité des monohydrogénofluorures (37) (38). La stabilité décroît du baryum au calcium (39) (40).



Les températures indiquées par OPALOSKY et FEDOROV (39) concernent les températures de fin de décomposition. Elles ne doivent donc être prises qu'en valeurs relatives, ces températures dépendant des trois cinétiques de montée en température ainsi que de l'ordre de la réaction de décomposition.

Certains hydrogénofluorures d'ordre n sont obtenus uniquement par décomposition thermique d'un hydrogénofluorure d'ordre supérieur ($\text{Ba F}_2 \cdot 2 \text{ HF}$ est formé par décomposition de $\text{Ba F}_2 \cdot 3 \text{ HF}$).

B - FLUORATION EN PHASE LIQUIDE

La grande difficulté rencontrée dans la fluoration directe en phase liquide résulte de la nature extrêmement exothermique des réactions. Ceci est dû en partie à la faible énergie de dissociation du fluor $D(\text{F-F}) = 37 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ (41) et à la grande énergie de formation de l'acide fluorhydrique, $135 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ (42), résultant de la fluoration de l'eau ou des liquides organiques.

Plusieurs méthodes de fluoration directe en phase liquide ont été étudiées. Le problème de l'évacuation des calories a été résolu par l'une des méthodes suivantes :

1/ En diluant le fluor avec un gaz neutre (argon, azote) refroidi par passage dans un serpentin plongé dans un mélange carboglace-acétone (43) ;

2/ Par fluoration "catalytique". Le réacteur est rempli d'une masse métallique finement divisée, le mélange gazeux se fait alors très progressivement. Le transfert de chaleur est facilité par la masse métallique (44).

3/ Par réaction à basse température (45).

4/ Par dilution dans un liquide organique inerte : fluorocarbone (46) ou chlorofluorocarbone (47).

Ces méthodes sont appelées "en phase liquide" par opposition avec la fluoration de vapeurs organiques, cependant, la réaction se développe à l'interface gaz-liquide, le fluor étant peu soluble dans les liquides organiques.

En solution aqueuse, l'eau a un double rôle :

- transfert des calories ;
- participation à la réaction en véhiculant l'agent fluorant suivant le mécanisme défini par MILLER et BIGELOW (48) :



CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

A - APPAREILLAGE

1/ L'enceinte réactionnelle

Le réacteur est constitué par un flacon de cinq litres en polyéthylène immergé dans une cuve thermostatée à 20° C.

Il est fermé par un couvercle métallique avec des joints coniques en téflon permettant un dégagement facile en cas de surpression brusque (Figure 1).

L'arrivée du fluor se fait par un plongeur en téflon (un plongeur en nickel donnant une réaction secondaire entre le métal et les composés chlorés issus de la réaction).

2/ Circuits annexes

Un circuit de balayage débouche par un tube métallique à deux centimètres au dessus de l'interface liquide-gaz, et permet un renouvellement de la phase gazeuse par un débit d'azote de deux litres par minute. Dans le cas de manipulations dites avec barbotage, ce circuit est prolongé par un tube en téflon immergé.

Cet appareillage est schématisé figure 2.

La sonde du spectromètre de masse ainsi que les circuits d'évacuation des gaz sont en monel.

Le prélèvement de la phase liquide est effectué au moyen

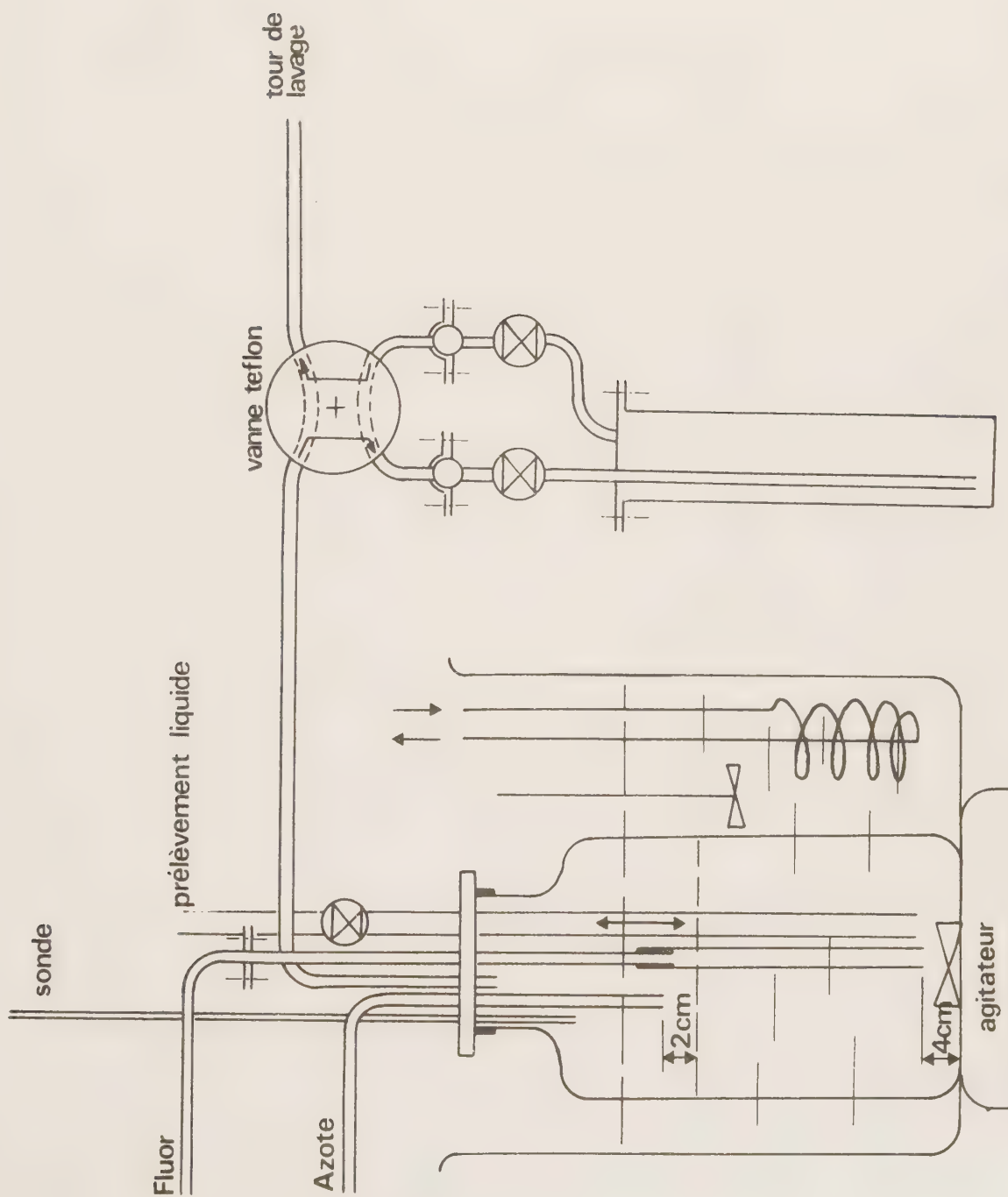


Figure 1 - schéma du réacteur -

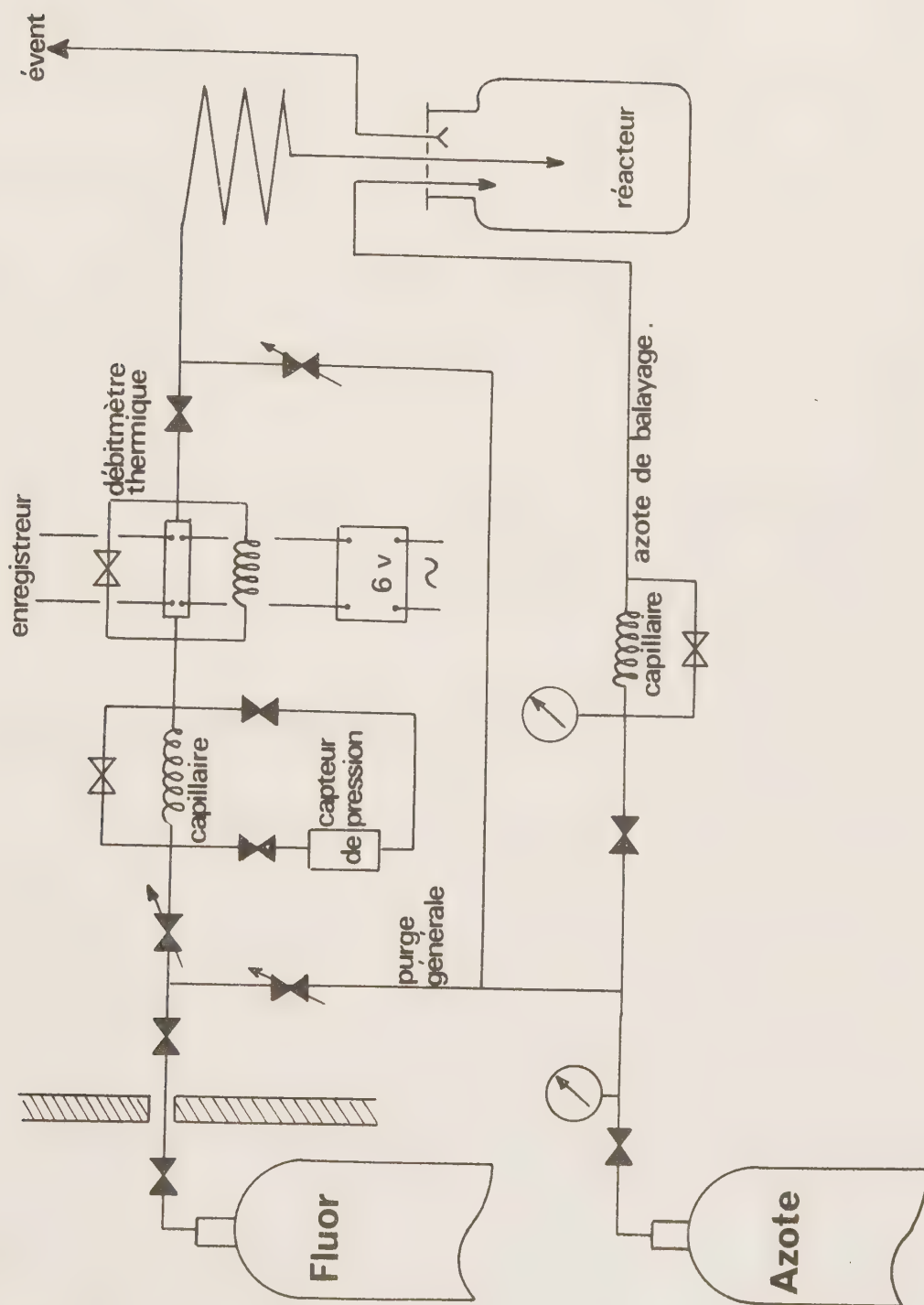


Figure 2 - schéma de l'installation -

d'un robinet plat en verre surmontant une sonde coulissante en téflon. Le volume immergé sur toute la hauteur de la phase liquide correspond à un prélèvement de 6 cm^3 .

L'agitateur magnétique nécessaire à l'homogénéisation du réactif est enrobé de téflon.

3/ Circuit fluor

L'alimentation en fluor, réglable de 10 à 40 litres par heure au moyen d'une vanne à aiguille à siège en téflon, est contrôlée par un débitmètre thermique D. A. M. et un capteur différentiel de pression E. C. A. .

Un balayage par gaz neutre est nécessaire en début et fin d'expérience afin d'éviter le bouchage des canalisations.

Les gaz formés sont aspirés et détruits dans une tour de lavage.

B - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Afin de conserver des conditions de manipulation identiques, en particulier éviter le phénomène de vieillissement des solutions de réactifs constaté par FISCHER dans le cas de sels de baryum (49), les solutions de chlorures sont préparées quinze heures avant chaque expérience à raison d'une mole de chlorure dans trois litres d'eau permutée.

Les chlorures utilisés sont des produits Prolabo RP pour analyse. Ils sont très hygroscopiques, leur degré d'hydratation est contrôlé par décomposition thermique afin de conserver une concentration identique pour chaque expérience.

Les concentrations de chlorure choisies sont très inférieures aux solubilités limites à 20° C (tableau ci-dessous).

	Ca	Mg	Sr	Ba
gramme / 100 cc de solution	3,70	3,18	5,29	6,94
solubilité limite à 20° C en g/100 cc (50)	74,5	54,2	53,8	37,5
solubilité des fluorures en g/100 cc à 18° C (51)	0,00163	0,00874	0,0117	0,160
en g/100 cc à 25° C (50)	0,004	0,013	0,039	0,121

Suivant CAMPBELL (19) les solubilités des fluorures sont réduites par la présence des chlorures.

Le pH de l'eau permutée utilisée est vérifié et compris entre 6 et 6,5. Suivant FISCHER (52), la pureté de l'eau peut avoir une influence sur le nombre de germes de cristallisation et sur la grosseur des grains du précipité formé.

L'enceinte réactionnelle et les circuits de gaz sont purgés à l'azote pendant une heure avant l'envoi de fluor.

Trois essais sont réalisés qui se différencient par des débits de fluor de 13, 20 et 30 litres par heure.

Le nombre de prélèvements de la phase liquide ne dépasse jamais 5. Le volume total prélevé est de 60 cm³ au maximum. Le volume de la phase réactionnelle liquide ne varie pas ^{de} plus de 2 %.

C - ETUDE DES PRODUITS FORMES

1/ Phase gazeuse

Le dégagement gazeux est analysé au spectromètre de masse et au microsublimateur, spécialement adaptés à l'étude des produits chlorofluorés.

Le débit d'azote qui entraîne les gaz issus du réacteur doit satisfaire à deux conditions contradictoires :

- Il doit être suffisamment important pour réaliser une bonne définition des courbes par renouvellement rapide de la phase gazeuse. Les analyses donnent alors les débits instantanés des gaz formés (par référence au débit d'azote).

- Il doit être assez faible afin de ne pas perdre en sensibilité par une trop grande dilution de la phase gazeuse.

Des essais préliminaires nous ont donnés une bonne définition des courbes pour un débit d'azote de référence de deux litres par minute.

a) Analyse par microsublimation

L'analyse consiste à condenser à température aussi basse que possible une très petite quantité de l'échantillon à étudier. On réchauffe ensuite progressivement cet échantillon en mesurant la pression de sublimation des différents constituants entraînés de façon continue par pompage à travers un capillaire.

Chaque constituant du mélange se volatilise séparément en suivant la loi de NERNST. La pression du produits sublimé croît régulièrement jusqu'à la volatilisation du dernier cristal.

L'appareil est schématisé figure 3.

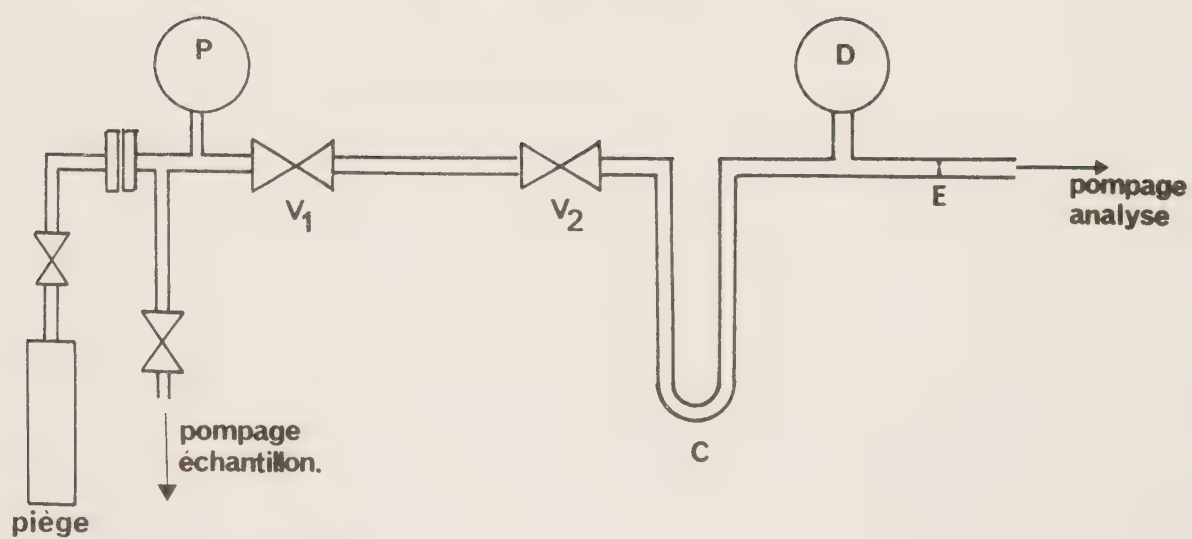
L'écoulement des vapeurs en régime moléculaire est traduit par l'équation :

$$\frac{dn_i}{dt} = k_i \Delta p$$

dn_i est le nombre de molécules-gramme du constituant i qui s'écoule pendant le temps dt par l'étranglement E .

k_i est une constante dépendant de la nature du gaz.

Le détecteur utilisé est basé sur le principe de la variation de capacité par déformation d'une membrane en acier inoxydable sous



V_1 - V_2 volume d'introduction
 C système séparateur
 D détecteur
 E étranglement

Figure 3 - schéma de principe d'un appareillage de microsublimation.

l'effet du débit de gaz et convient à l'analyse des produits corrosifs. Il a été mis au point par le C.E.A. (53).

Ce détecteur est linéaire, la déviation Θ de l'enregistreur potentiométrique est proportionnelle à p . Suivant DELVALLE (54), nous pouvons écrire :

$$n_i = k'_i \int_0^{\infty} \Theta dt = \frac{k}{\sqrt{I}} S_i \quad (I)$$

S_i est la surface du pic enregistré.

I est la masse moléculaire du composant i .

Deux conditions sont nécessaires :

- 1/ Régime moléculaire,
- 2/ Détecteur linéaire ;

la composition d'un mélange est alors donnée par l'ensemble des relations :

$$N_i = \frac{\frac{S_i}{\sqrt{I}}}{\frac{S_a}{\sqrt{A}} + \frac{S_b}{\sqrt{B}} + \dots} \quad (II) \text{ déduite de (I)}$$

L'analyse ne pouvant s'effectuer en continu (cycles successifs de refroidissement et de réchauffage), les courbes de variation des débits des constituants de la phase gazeuse sont tracées point par point par micro-sUBLIMATIONS de prélèvements successifs.

Les prélèvements gazeux sont effectués en déviant le flux gazeux dans une ampoule en monel de volume V (échantillon à la pression atmosphérique), puis refroidis à la température de l'azote liquide et débarrassés des incondensables (azote, fluor). Après réchauffement et détente dans le volume V' du microsublimateur, le mélange à la pression P' est analysé. La pression partielle des gaz condensables est alors connue en fonction des volumes de détente V et V' . Connaissant les différents constituants du prélèvement par comparaison avec les courbes de tension de vapeur des divers produits chlorofluorés, il sera facile, au moyen de la

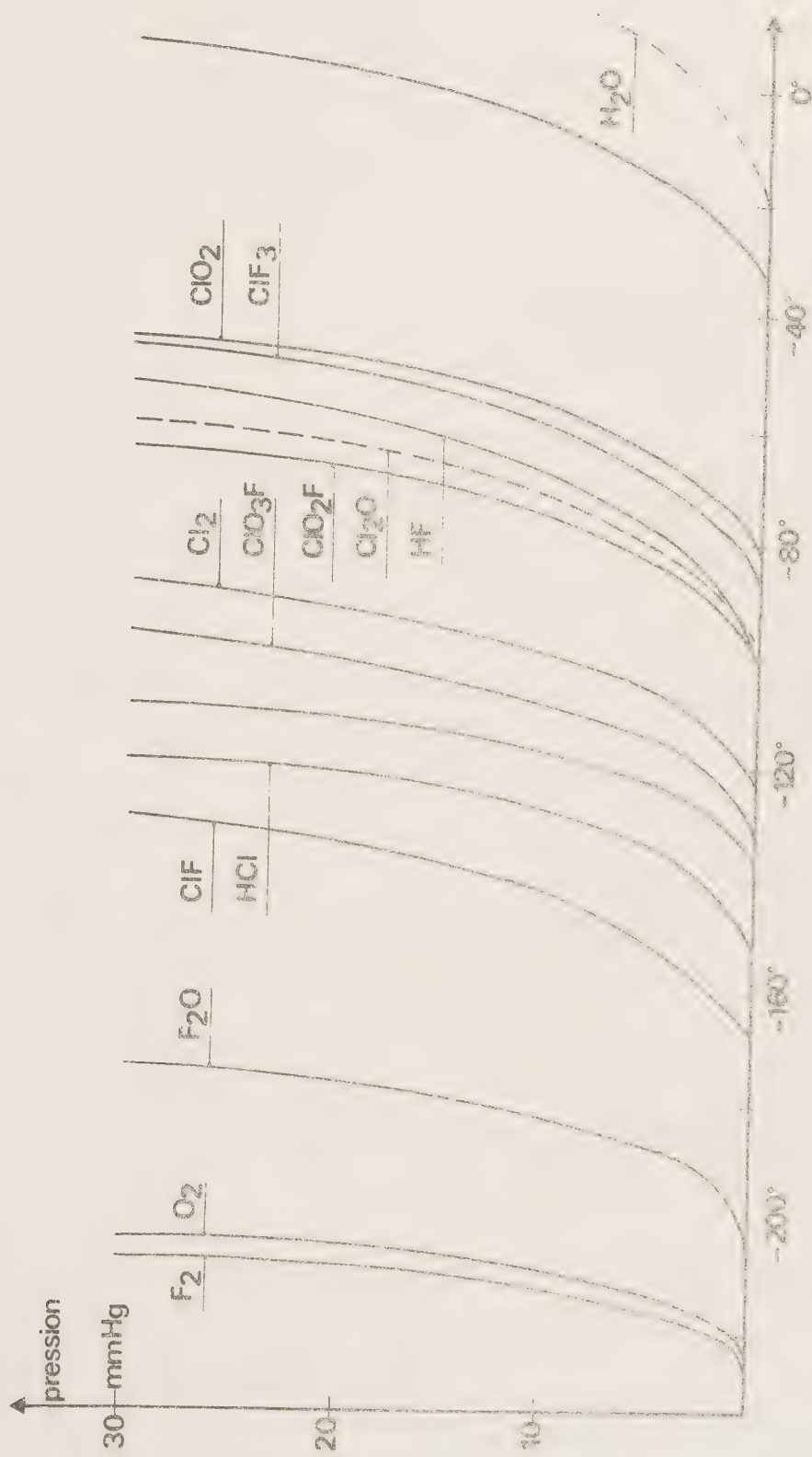


Figure 4 — Courbe des pressions de vapeur de divers produits fluorés

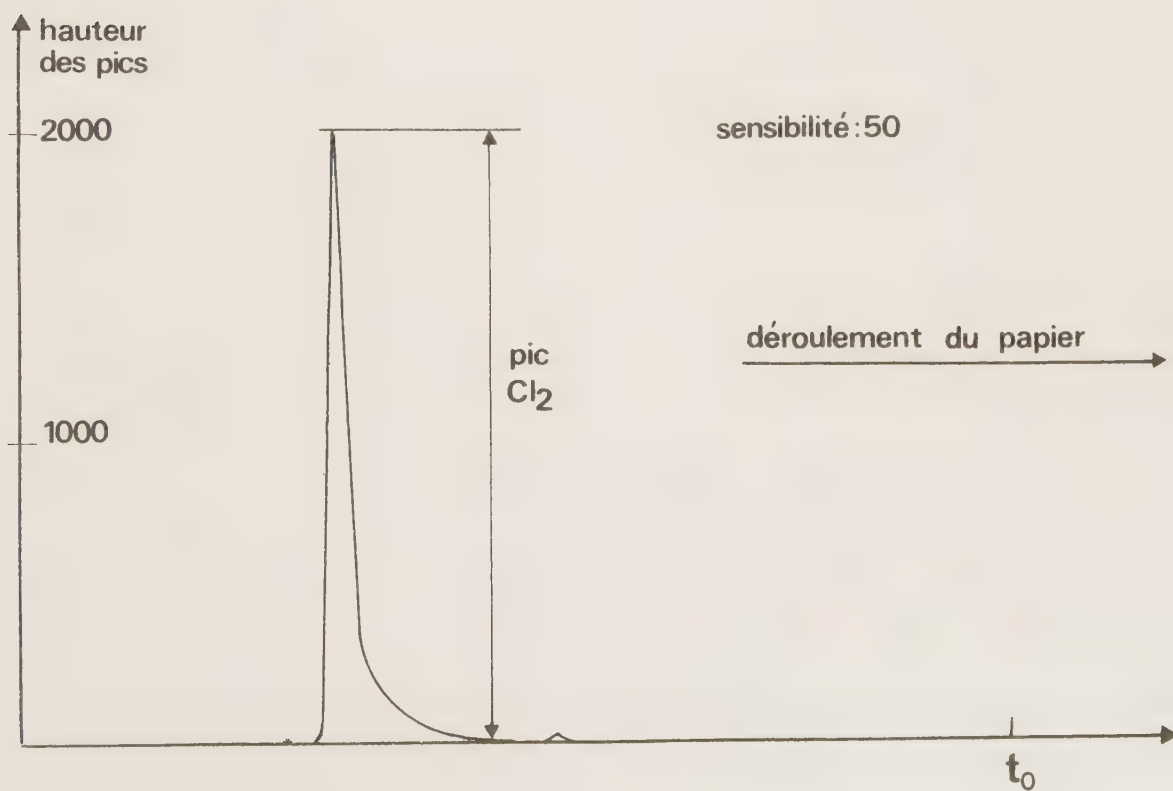
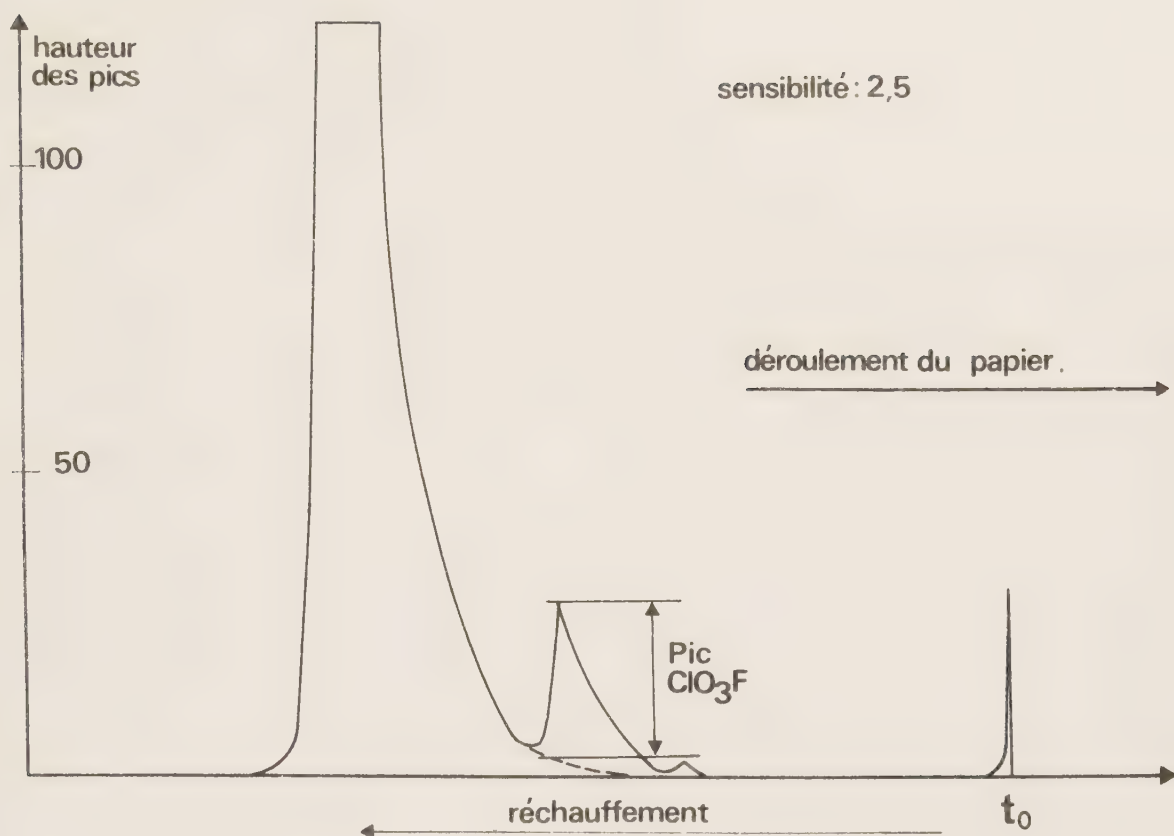


Figure 5 _ diagramme de microsublimation .

relation II et du spectre de microsublimation, de déterminer la pression partielle de chaque constituant (Figure 4).

Le microsublimateur est préalablement passivé par un mélange gazeux constitué de ClF_3 dilué par de l'azote (10 % de ClF_3 en volume). On réalise des introductions successives jusqu'à l'obtention d'un pic ClF_3 reproductible et disparition des pics secondaires dus à la passivation.

La figure 5 représente une analyse par microsublimation réalisée pour deux sensibilités différentes.

b) Analyse par spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est du type MS 10 d'Associated Electrical Industries, modifié en vue d'une analyse en continu de produits chlorofluorés. Calé par un pic déterminé, il donne la courbe de variation de débit d'un composant de la phase gazeuse en fonction du temps.

Le spectromètre de masse utilisé en analyse continue a l'inconvénient de présenter un temps de réponse important, de l'ordre de trois minutes, du fait du système d'introduction.

Il manifeste en outre un effet de mémoire important comme le montrent les queues de courbes. Il ne peut donc être exploité en mesure quantitative.

Le système d'introduction pour l'analyse continue (Figure 6) comporte : un plongeur et une vanne de réglage en monel, un capillaire de 1,50 m de long et de 2/10e de mm de diamètre en acier inoxydable, étuvable, un pompage d'échantillon prélevant une grande partie du flux gazeux, une fuite permettant l'introduction des gaz dans le spectromètre suivant un régime d'écoulement moléculaire. La fuite a été réalisée par compression d'une pastille de nickel Mond 4 microns sous une pression de deux tonnes par centimètre carré, puis par frittage sous hydrogène à 500° C.

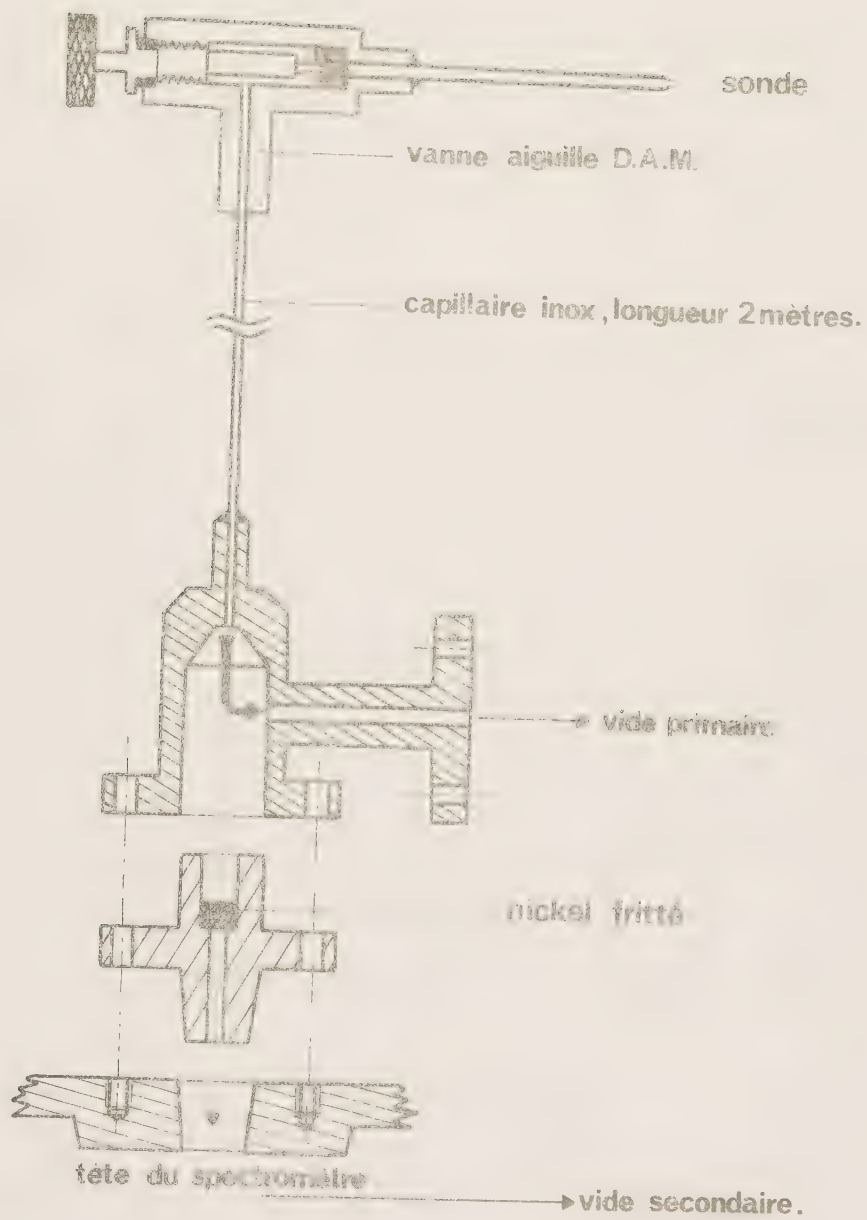


Figure 6 - système d'introduction continue dans le spectromètre de masse.

Le spectromètre est préalablement passivé au fluor, de préférence au ClF_3 qui donne un spectre résiduel important. La passivation nécessite 18 traitements d'une heure par un mélange fluor-azote avant apparition du pic fluor reproductible (20 % de fluor en volume). Après chaque arrêt du spectromètre, une nouvelle passivation est nécessaire.

2/ Phase liquide

Dosage des ions chlorures

Les ions chlorure sont dosés potentiométriquement par précipitation de chlorure d'argent.

L'électrode de verre sert de référence.

L'électrode indicatrice est constituée par la jonction Ag/AgCl .



Dosage des ions H^+

La concentration en ions H^+ est déterminée potentiométriquement par neutralisation à la soude.

L'électrode de verre sert de référence.

L'électrode indicatrice est une électrode au calomel.

Caractérisation des ions fluorure

Les ions fluorure ont été caractérisés à l'aide d'une électrode spécifique à cristal sensible aux fluorures.

3/ Phase solide

Obtention de poudres sèches.

Les précipités de fluorure sont récupérés par centrifugation ou par filtration sous une pression de deux kilogrammes par centimètre

carré sur des frittés en nickel. Les précipités sont lavés à l'acétone jusqu'à disparition des ions chlorure. Le séchage s'effectue sous vide dynamique à température ambiante.

On obtient par simple pesée le poids de précipité formé.

Le fluorure de calcium de surface spécifique supérieure à $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ traverse les filtres microporeux. Il est récupéré par centrifugation d'échantillons de 40 cc.

a) Mesure des surfaces spécifiques des solides

Les surfaces spécifiques sont déterminées par la méthode B. E. T. (56).

L'isotherme d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide est obtenue par méthode pondérale à l'aide d'une balance Ugine-Eyraud sur des échantillons de solide préalablement dégazés à 100°C sous vide dynamique secondaire pendant quinze heures.

Les corrections de poussée d'Archimède sur les échantillons sont déterminées théoriquement en prenant les densités suivantes :

$$\text{MgF}_2 = 3,14 \quad \text{CaF}_2 = 3,18 \quad \text{SrF}_2 = 4,20 \quad \text{BaF}_2 = 4,89 \quad (57).$$

La correction de poussée d'Archimède sur la nacelle porte-échantillon est déterminée expérimentalement.

La précision des résultats est de $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sur des échantillons de surface spécifique comprise entre 5 et $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour les grandes surfaces spécifiques la sensibilité décroît rapidement, la surface du solide ne pouvant plus être considérée comme plane vis-à-vis de l'encombrement des molécules d'azote adsorbées.

b) Dosage chimique

La composition chimique des fluorures obtenus a été analysée au service central de microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique.

Les quantités de chlore et d'oxygène ne sont pas dosables.

Les pourcentages d'hydrogène et de fluor dépendent du mode de lavage et de séchage des précipités.

c) Décomposition thermique des fluorures

Les réactions hétérogènes du type :



peuvent être étudiées en fonction des différents paramètres : pression, température, temps.

La méthode thermogravimétrique permet à chaque instant de connaître l'avancement de la réaction par mesure de la variation de poids de l'échantillon.

La balance utilisée, construite au laboratoire, est du type Mac-Bain (58). Les variations de poids sont déterminées par la mesure de l'allongement d'un ressort au moyen d'un cathétomètre.

Description de la balance :

La balance, figure 7, peut être décomposée en deux parties :

- partie dynamométrique

Le ressort est en élinvar, alliage présentant l'avantage d'avoir un module d'élasticité pratiquement indépendant de la température et possédant une bonne tenue à la corrosion en atmosphère fluorante.

Ce fil a été bobiné sur une matrice cylindrique puis recuit à 700° C dans un courant d'hydrogène pendant deux heures.

Les caractéristiques du ressort sont les suivantes :

diamètre du fil : 15/100e de mm

rayon de giration : 20 mm

50 spires

étalonnage : 0,78 mg/mm.

Après passivation au fluor et dix expériences de décomposition thermique, l'étalonnage du ressort n'a pas varié.

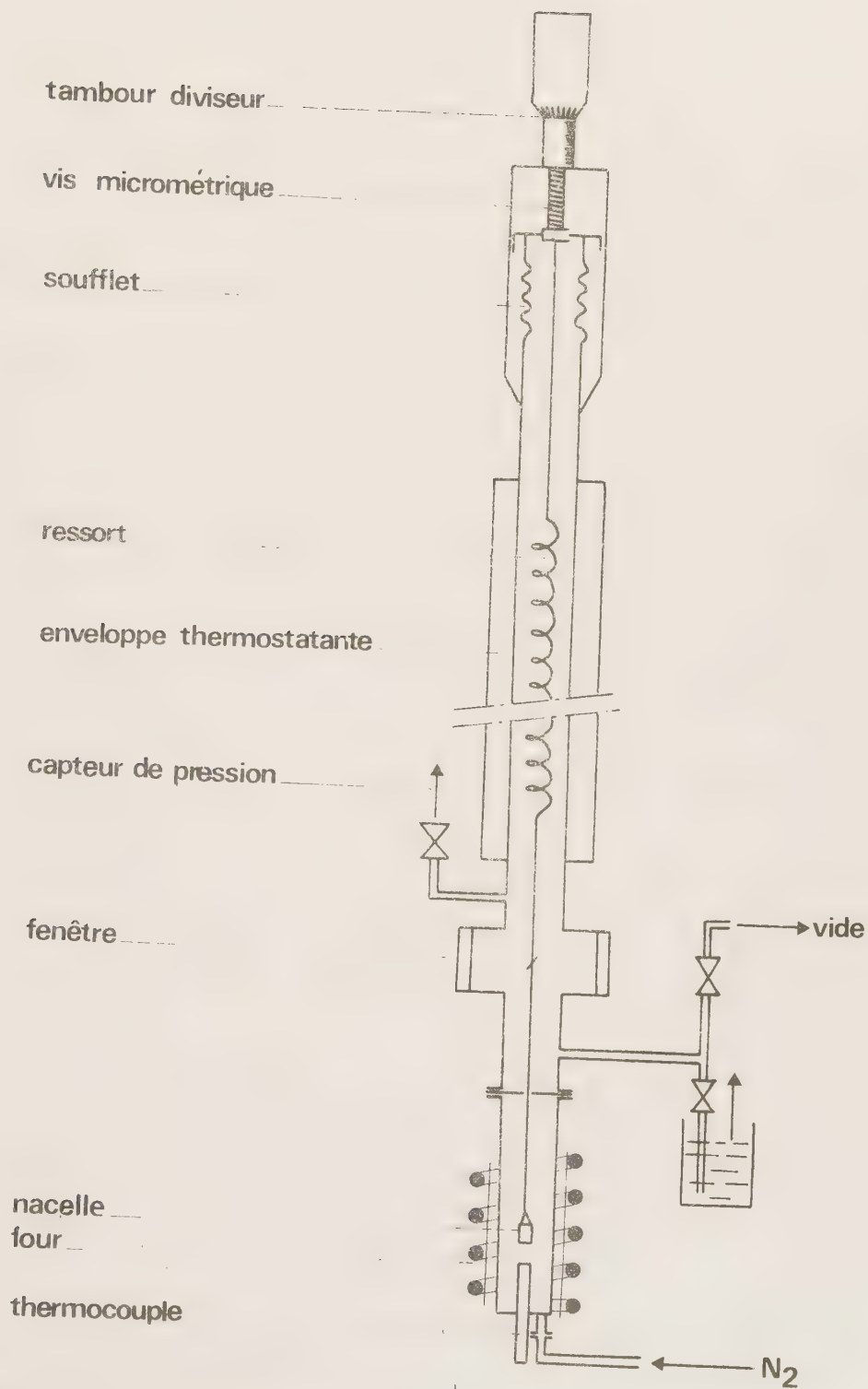


Figure 7 -- schéma de la thermobalance métallique --

La mesure de l'allongement du ressort s'effectue par visée d'un repère solidaire de l'ensemble mobile à travers une fenêtre en fluorine. L'étanchéité de la fenêtre est obtenue par écrasement d'une bague en téflon sur une portée conique.

Une vis micrométrique dont l'étanchéité est assurée par un soufflet métallique, permet le déplacement vertical de l'équipage ressort-nacelle afin de compenser les variations de charge.

Une circulation d'huile à 30° C stabilise la température du ressort.

- partie tube laboratoire

La nacelle porte-échantillon en platine est suspendue au ressort par un fil de nickel. Le chauffage de l'échantillon est obtenu par un four électrique entourant le tube laboratoire et régulé par un programmeur de température D.A.M. RT 64. La détection de température se faisant par un thermocouple introduit dans un doigt de gant au niveau de la nacelle.

L'azote de balayage circule de haut en bas afin de réduire l'introduction des produits fluorés dans la partie haute de la balance.

Un diaphragme placé au-dessus du tube laboratoire limite les courants de convection.

Un vide secondaire de 10^{-2} mm de mercure est obtenu par une pompe à diffusion, les gaz traversant préalablement un piège rempli d'azote liquide, puis un piège chimique (carbonate de calcium et chaux sodée).

d) Dosage de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique formé lors de la décomposition thermique des hydrogénofluorures est entraîné par de l'azote barbotant dans un flacon de polythène rempli de un litre d'eau permutée.

L'acide fluorhydrique étant très soluble dans l'eau, le dosage de l'acidité des solutions permet de calculer le pourcentage d'acide par gramme de poudre connaissant le poids de précipité décomposé.

Nous avons décomposé des échantillons de 10 grammes de poudre dans une nacelle en platine placée à l'intérieur d'un four en nickel

chauffé à 400° C, les solutions étant neutralisées par de la soude décimale.

e) Diffraction des rayons X

Cette technique permet de caractériser rapidement les fluorures formés et de contrôler leur bonne cristallisation.

Nous avons utilisé la méthode de la chambre de GUINIER en employant la raie $K\alpha$ du cobalt sur un appareil C.G.R. Cristallobloc 30.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'action du fluor gazeux non dilué sur le chlorure dissous n'est pas très exothermique, mais, en raison des mauvais échanges thermiques à travers la paroi de l'enceinte en polythène, nous nous limiterons à un débit maximum de fluor de 20 litres par heure pour la plupart des expériences.

Une mesure de température effectuée à un centimètre au-dessus de la phase liquide, montre une élévation moyenne de trois degrés pendant la réaction du fluor sur le chlorure, puis une élévation brusque de la température en fin d'expérience due à la réaction du fluor sur l'eau.

Temps de réaction en mn (chlorure de calcium)	0	20	40	60	80	100	120
Température de la phase gazeuse au-dessus du bain	19°	19°5	19°7	20°2	20°5	24	25°2

La température est maintenue dans l'intervalle 18°-22°C par un refroidissement contrôlé du bain.

La nature et l'avancement des réactions sont étudiés en fonction du temps et du débit de fluor. Nous examinerons successivement :

- la substitution d'halogène,
- l'acidité des solutions,
- la germination des grains,
- la sédimentation des précipités.

A - ETUDE DE LA PHASE LIQUIDE

La variation de la concentration des ions chlorure en solution au cours du temps est obtenue par dosage d'échantillons prélevés toutes les dix minutes. Le volume de ces échantillons est suffisamment faible devant le volume total pour ne pas perturber la réaction. Les ions chlorure sont dosés dans le surnageant après centrifugation des solutions.

Les courbes de figures 8 et 9 représentent les variations de concentration des ions chlorure en fonction du temps, pour deux débits de fluor différents, 20 litres par heure et 13 litres par heure.

Les concentrations décroissent linéairement en fonction du temps. Les extrapolations des courbes à concentration nulle donne des durées de réaction croissant du baryum au strontium.

Pour un débit de fluor de 20 litres par heure, on obtient les temps de "fin" de manipulation suivants :

Sel	Ba	Ca	Mg	Sr
Temps pour $C_{Cl^-} \rightarrow 0$	45 mn	90 mn	100 mn	112 mn

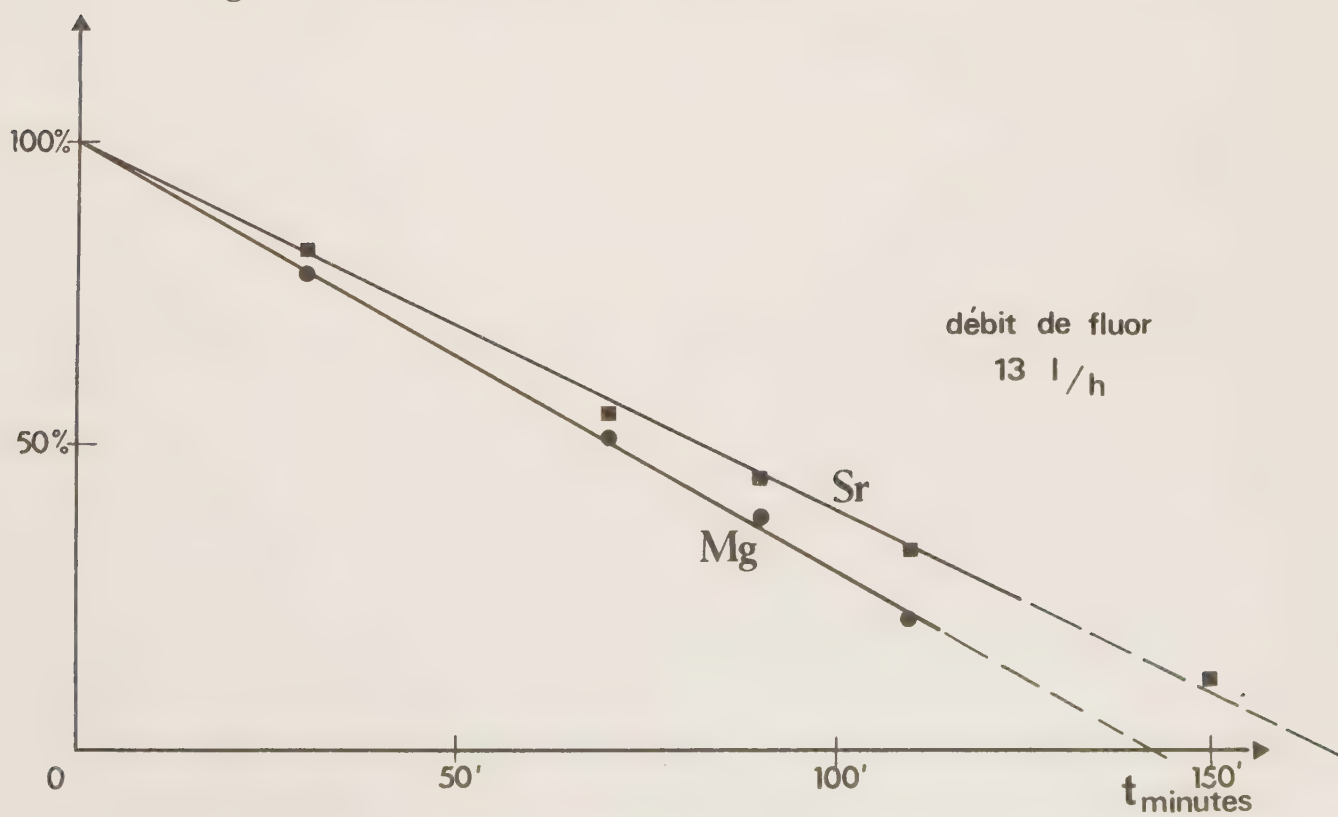
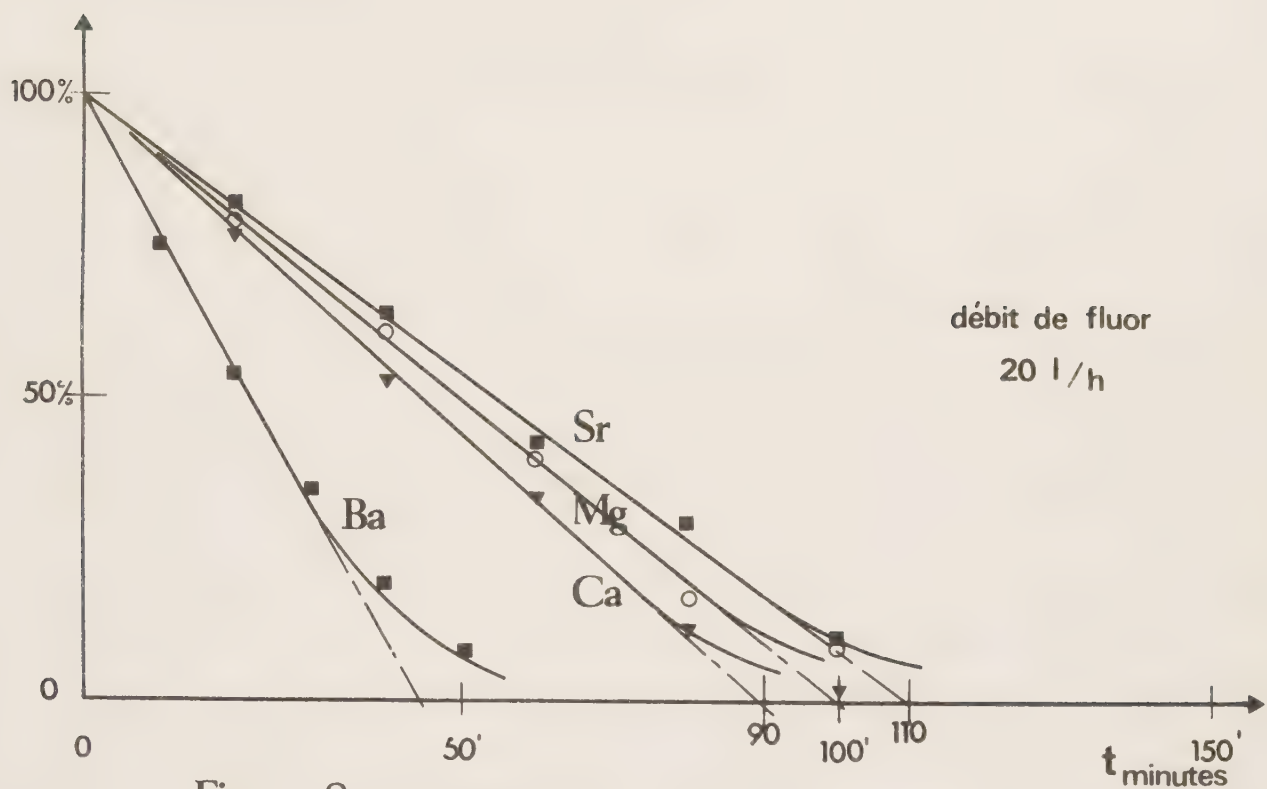
Pour un débit de fluor de 13 litres par heure, on obtient les temps suivants :

Sel	Mg	Sr
Temps pour $C_{Cl^-} \rightarrow 0$	145 mn	160 mn

Calculons les rendements en fluor en supposant pour le calcium, le magnésium, le strontium, la réaction suivante :



avec
$$\eta_1 = \frac{\Delta 2 Cl^-}{\Delta F_2}$$



et en admettant pour le baryum la réaction :



avec
$$\eta_2 = \frac{\Delta 2 \text{Cl}^-}{\Delta \frac{1}{2} \text{F}_2}$$

Pour un sel donné, les rendements sont constants tant que les concentrations en ions Cl^- sont supérieures à 1/20e de mole par litre, puis décroissent rapidement pour les faibles concentrations (queues de courbe).

Sel	Ba	Ca	Mg	Sr
$\text{F}_2 = 20 \text{ l/h}$ (A)		74,5 %	67 %	61 %
(B)	74,5 %			
$\text{F}_2 = 13 \text{ l/h}$ (A)			71 %	64,5 %

Les écarts entre les concentrations en ions Cl^- des différents sels ne sont pas uniquement dus à une adsorption des ions chlorure sur les précipités formés, les quantités d'halogène adsorbées en phase liquide étant toujours faibles par rapport aux concentrations des ions en solution (59).

Le fluor étant peu soluble dans l'eau, la réaction s'effectue à l'interface gaz-liquide. La surface de contact entre les deux phases dépend de la taille moyenne des bulles formées au niveau du distributeur et de la coalescence des bulles entre elles, ces phénomènes étant fondamentaux dans les réacteurs gaz-liquide.

MARRUCI et NICODEMO (60) ont étudié l'influence de la concentration en électrolyte sur la taille des bulles formées en solution aqueuse. Suivant leurs résultats, la taille moyenne des bulles décroît

lorsque la concentration en électrolyte augmente et atteint une valeur asymptotique due à une coalescence des bulles au voisinage du distributeur.

L'interface gaz-liquide est donc maximum et tend vers une constante pour de fortes concentrations en électrolyte.

La coalescence est influencée par les débits de gaz (elle diminue pour les faibles débits d'où une augmentation de l'interface gaz-liquide améliorant les rendements en fluor), par la viscosité de la phase continue, par la nature de l'électrolyte (61).

KOIDE et collaborateurs ont également constaté que la taille moyenne des bulles augmente lorsque la concentration en électrolyte diminue (62).

CHARLES et MASON (63) ainsi que HARTLAND (64) montrent l'importance de la présence d'impuretés qui, en diminuant la rigidité interfaciale, provoquent la rupture des films augmentant les rendements. Les précipités de grande surface spécifique ont une densité de grains plus importante d'où une augmentation du rendement en fluor (les surfaces spécifiques décroissent du calcium au strontium ainsi que les rendements en fluor, $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr}$).

B - ETUDE DE LA PHASE GAZEUSE

Les études de la composition de la phase gazeuse confirment un dégagement important de chlore dans les proportions correspondantes aux équations (A) et (B), pages 45 et 49.

Les diagrammes de microsublimation comportent deux pics :

- un pic principal de chlore pour une température de sublimation de - 122° C ;
- un pic secondaire de fluorure de perchlore (ClO_3F) pour une

température de sublimation de $- 135^{\circ} \text{C}$.

En fin de réaction la pression partielle de chlore tend vers zéro, le dégagement de ClO_3F ne variant pas.

L'identification du fluorure de perchloxyde a été confirmée au spectromètre de masse par la présence des pics caractéristiques aux masses 83 et 85.

Les figures 10 à 15 représentent respectivement, en fonction du temps :

Courbe A - la pression partielle de chlore contenue dans la phase gazeuse déterminée par microsublimation.

Courbe B - l'évolution du débit de chlore déterminé par spectrométrie de masse, les gaz étant entraînés par un débit d'azote de deux litres par minute au-dessus de la phase liquide.

Courbe C - l'évolution du débit de chlore déterminé par spectrométrie de masse, le débit d'azote de dilution barbotant dans la phase liquide. Le départ de chlore est plus rapide, la meilleure agitation diminuant la concentration de chlore en solution.

Courbe D - la pression partielle de fluorure de perchloxyde déterminée par microsublimation.

La courbe est imprécise pour les raisons suivantes :

- . les débits de fluorure de perchloxyde sont faibles.;
- . les températures de sublimation de Cl_2 et ClO_3F sont très proches.;
- Le pic ClO_3F faible est sur le front de montée du pic chlore important d'où une mauvaise différenciation des aires respectives.
- . la formation de fluorure de perchloxyde est due à des réactions secondaires du chlore sur l'eau dont les équilibres varient suivant les conditions opératoires.

Les courbes de dégagement gazeux sont identiques pour les fluorures de calcium, de magnésium et de strontium : dégagement

Calcium

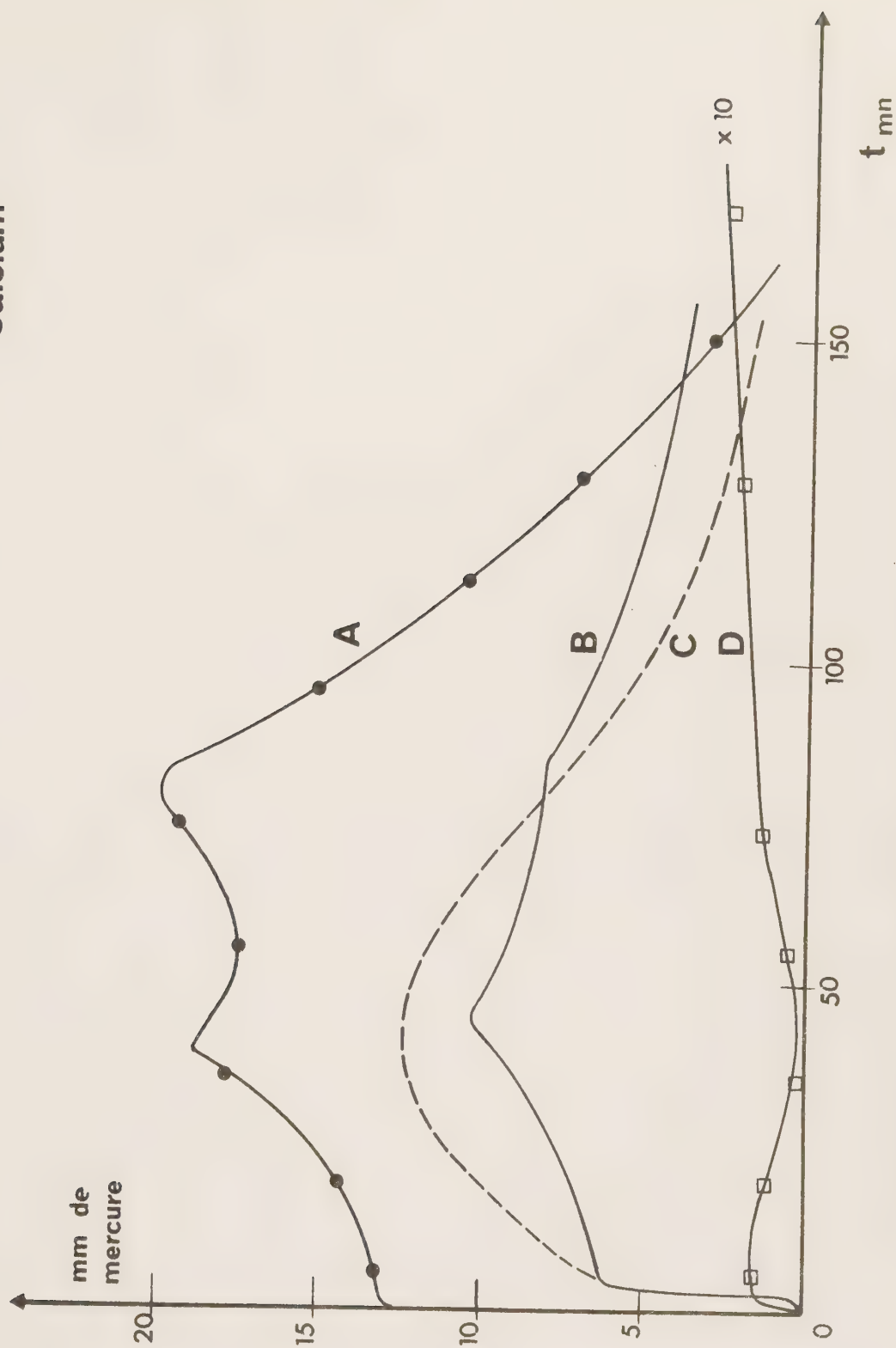


Figure 10 - variation des pressions partielles de Cl_2 et de ClO_3F .

Magnésium

- ▽ A analyse par microsublimation
- B " par spectrométrie de masse
- D " par microsublimation

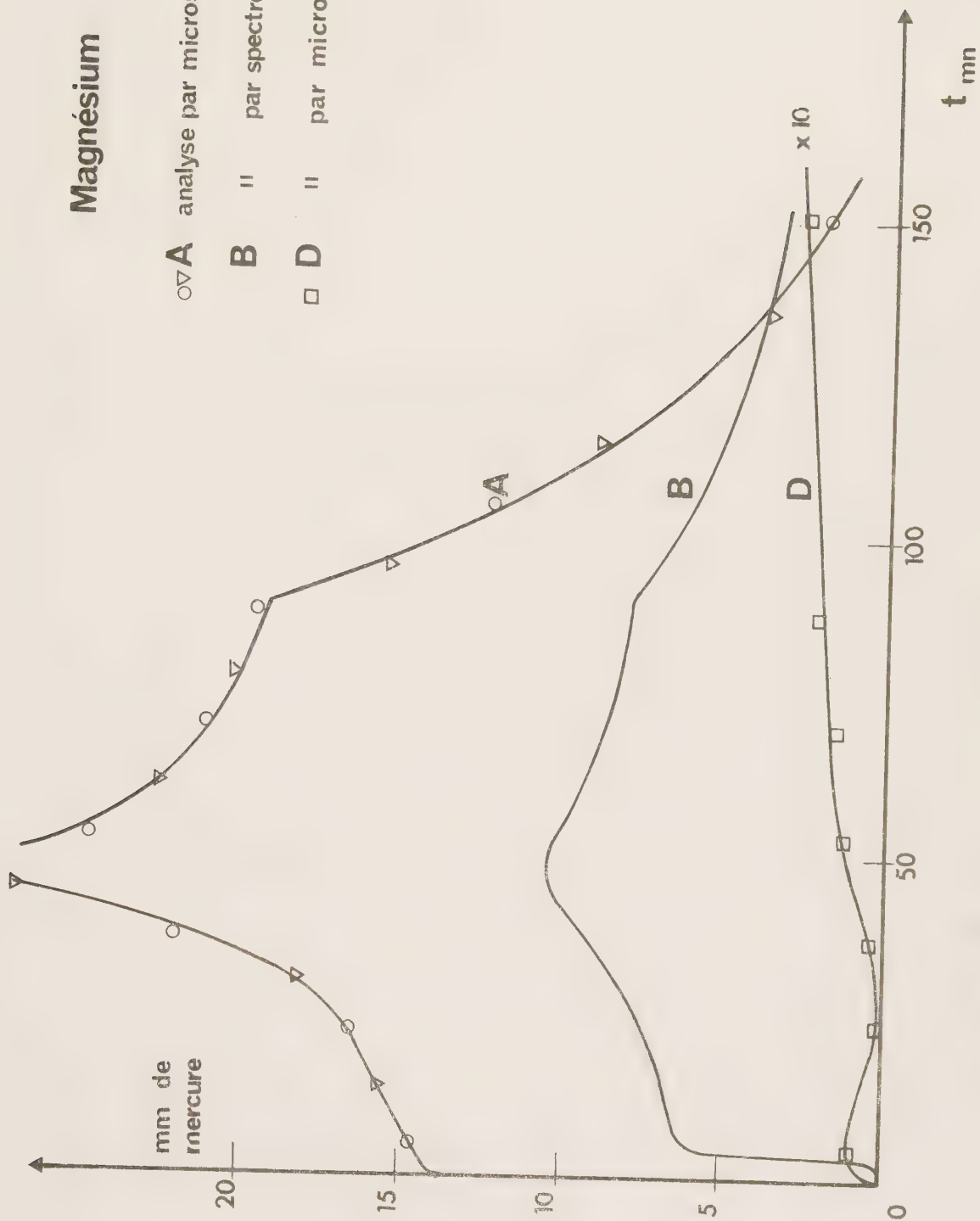


Figure 11 - variation des pressions partielles de Cl_2 et de ClO_3F .

Strontium

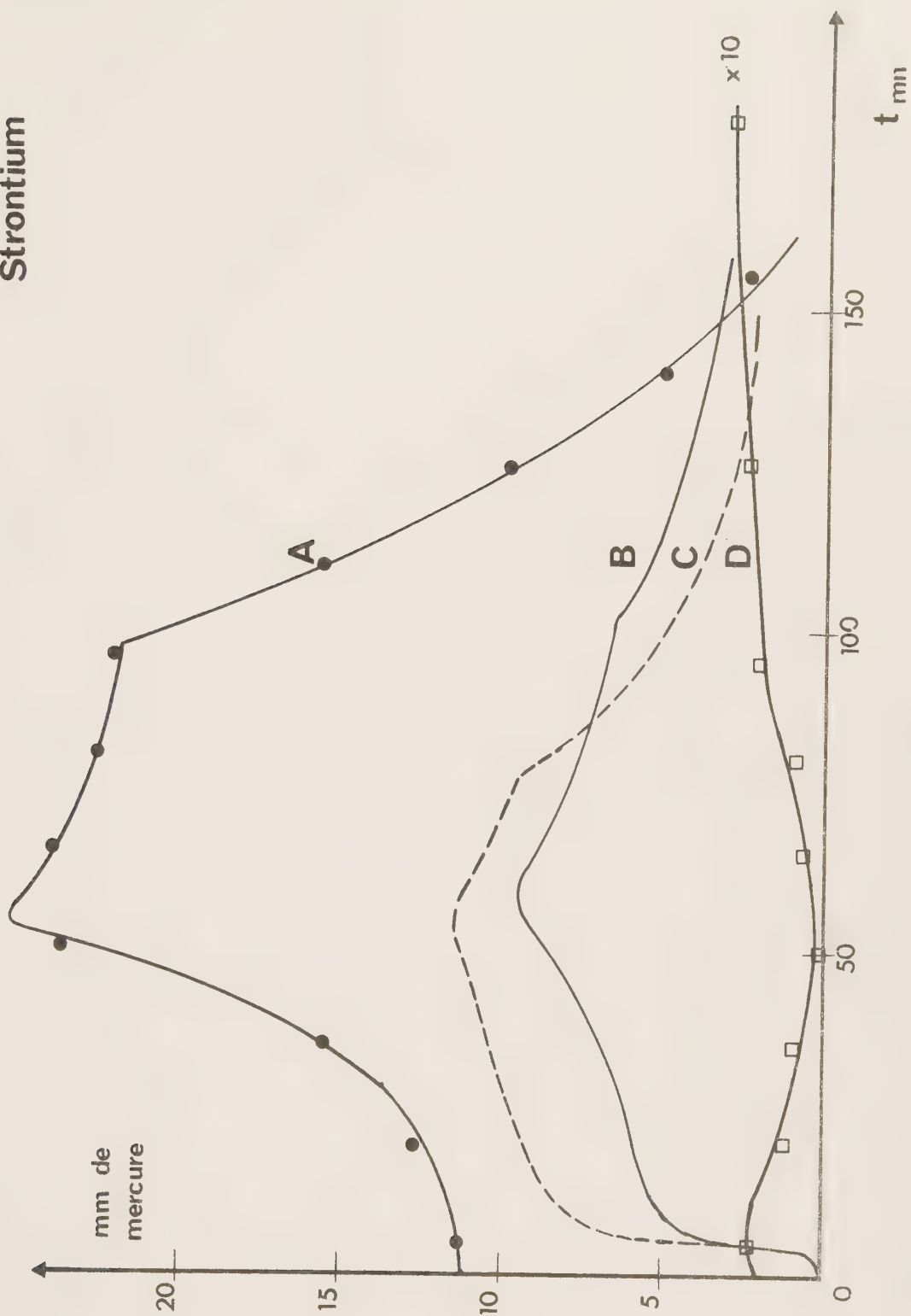


Figure 12 - variation des pressions partielles de Cl_2 et de ClO_3F .

Baryum

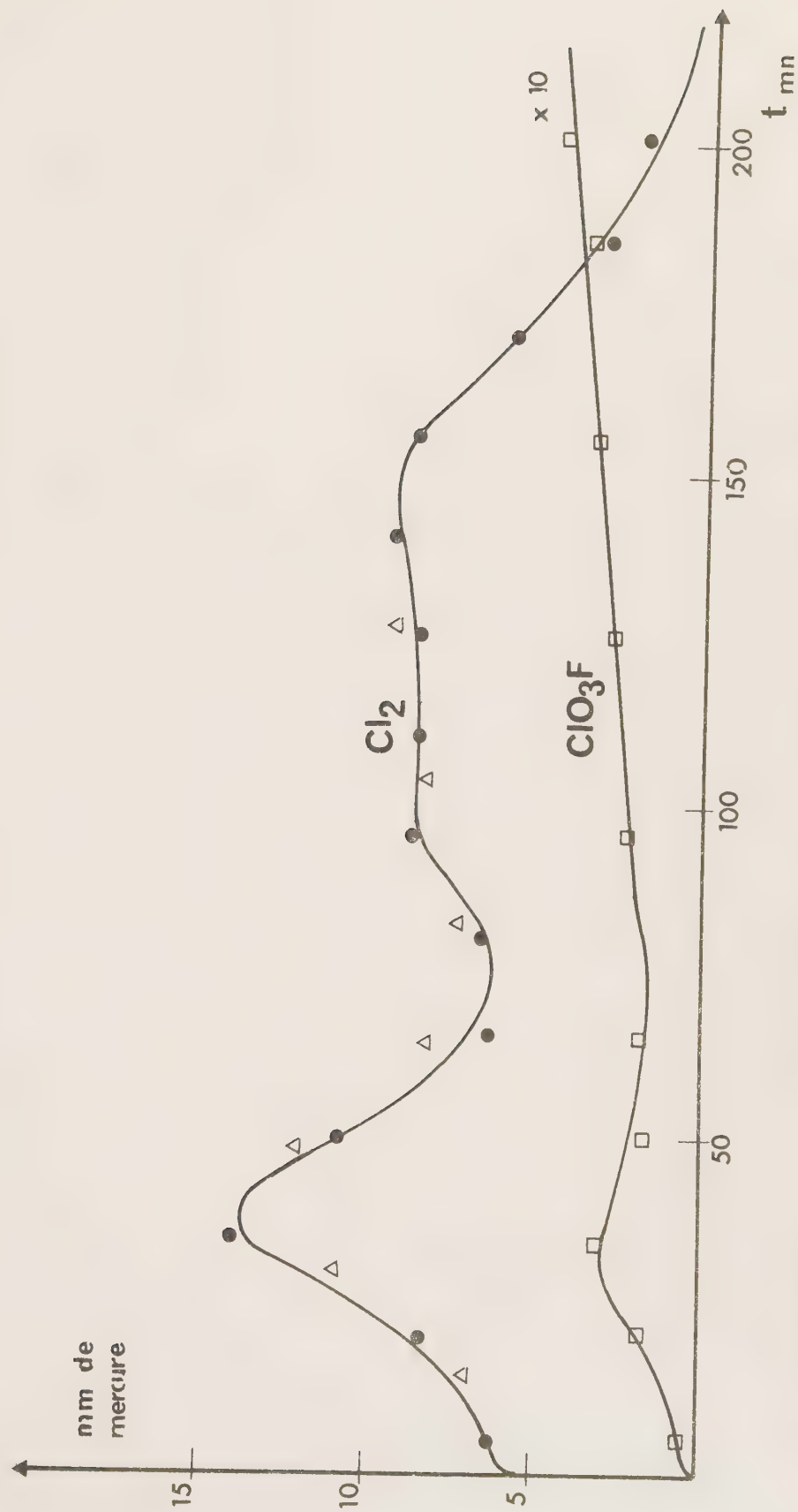


Figure 13 - variation des pressions partielles de Cl_2 et de ClO_3F

Magnésium

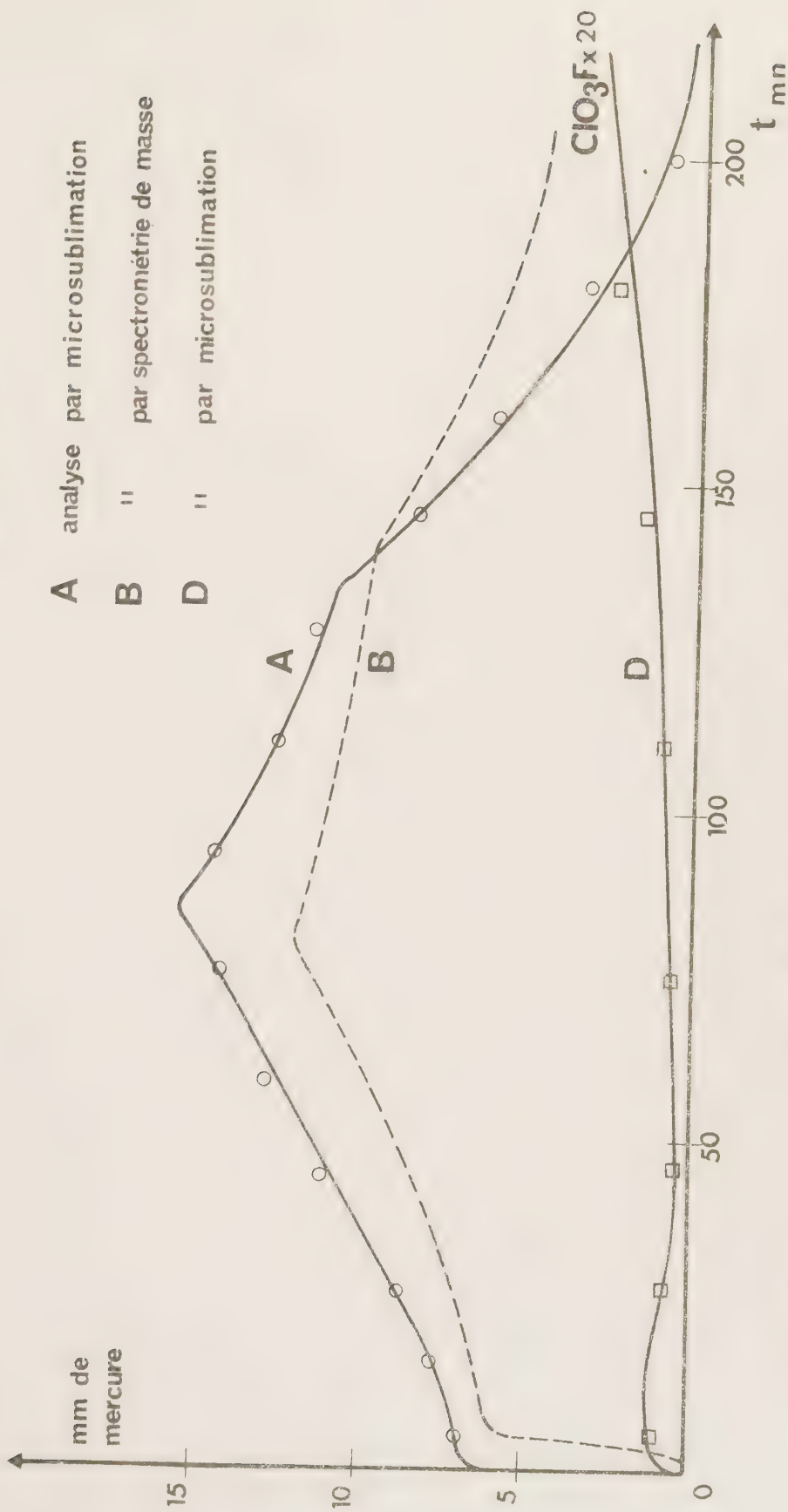


Figure 14 - variation des pressions partielles de Cl_2 et de ClO_3F

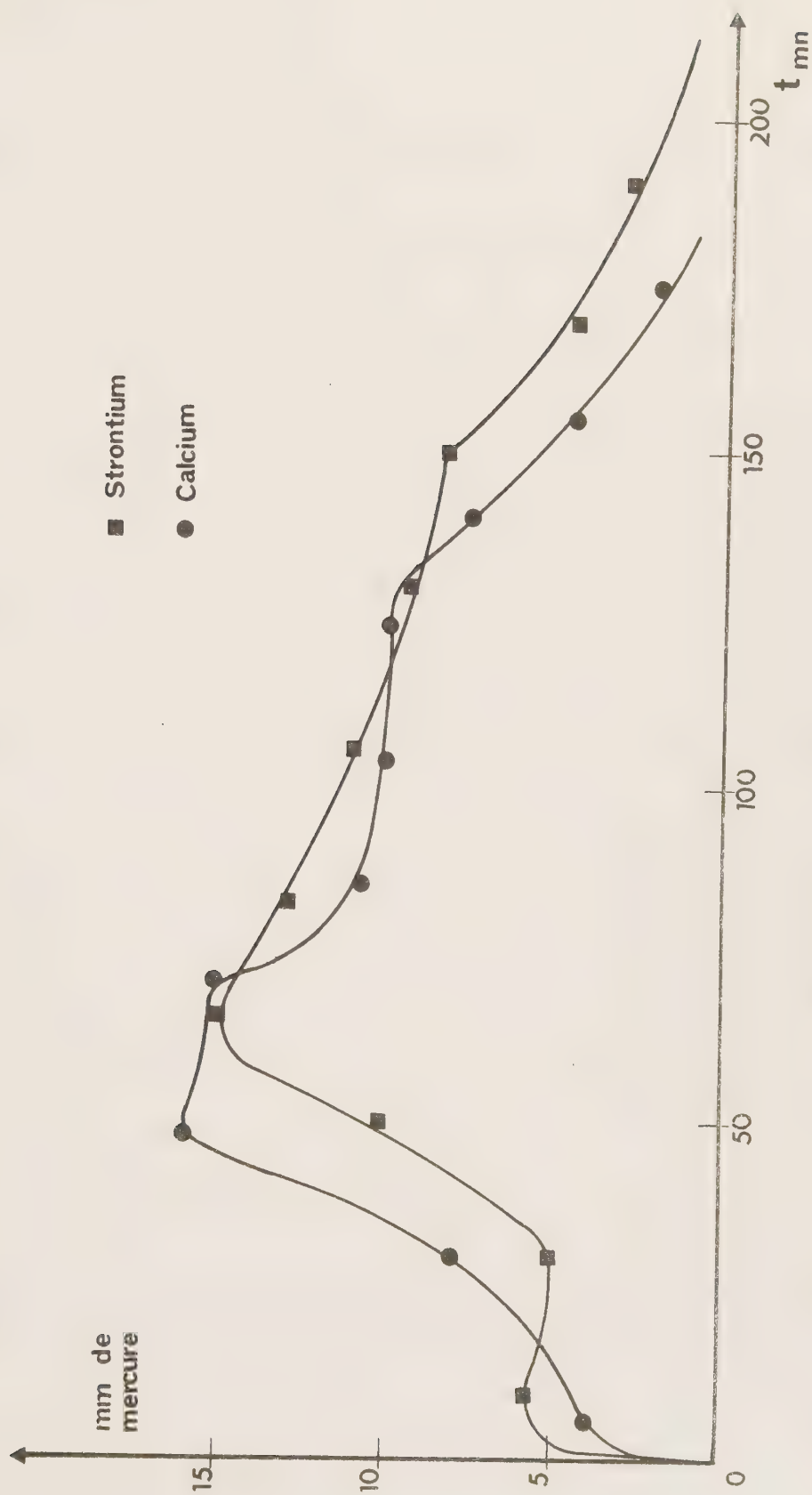


Figure 15 - variation des pressions partielles de Cl_2 pour un débit de Fluor de 13 litres par heure

important de chlore correspondant à l'épuisement de la concentration en ions Cl^- , puis décroissance rapide en fin d'expérience.

La fluoration du baryum présente deux phases :

- dégagement important de chlore correspondant à l'épuisement de la concentration en ions Cl^- en solution ;

- dégagement constant de chlore correspondant à une seconde fluoration jusqu'à la fin de l'expérience au temps 150 minutes.

C - ACIDITE DES SOLUTIONS

L'acidité des solutions est déterminée potentiométriquement par neutralisation à la soude.

Les dosages sont effectués sur le surnageant après centrifugation des prélèvements. Les composés volatils sont éliminés par barbotage d'azote jusqu'à obtention d'un pH stable.

Les variations d'acidité en moles par litre sont représentées en fonction du temps pour deux débits différents de fluor :

- 20 litres par heure de fluor, figure 16
- 13 litres par heure de fluor, figure 17.

Les résultats obtenus pour les différents sels pour un débit de fluor de 20 litres par heure sont résumés dans les tableaux suivants :

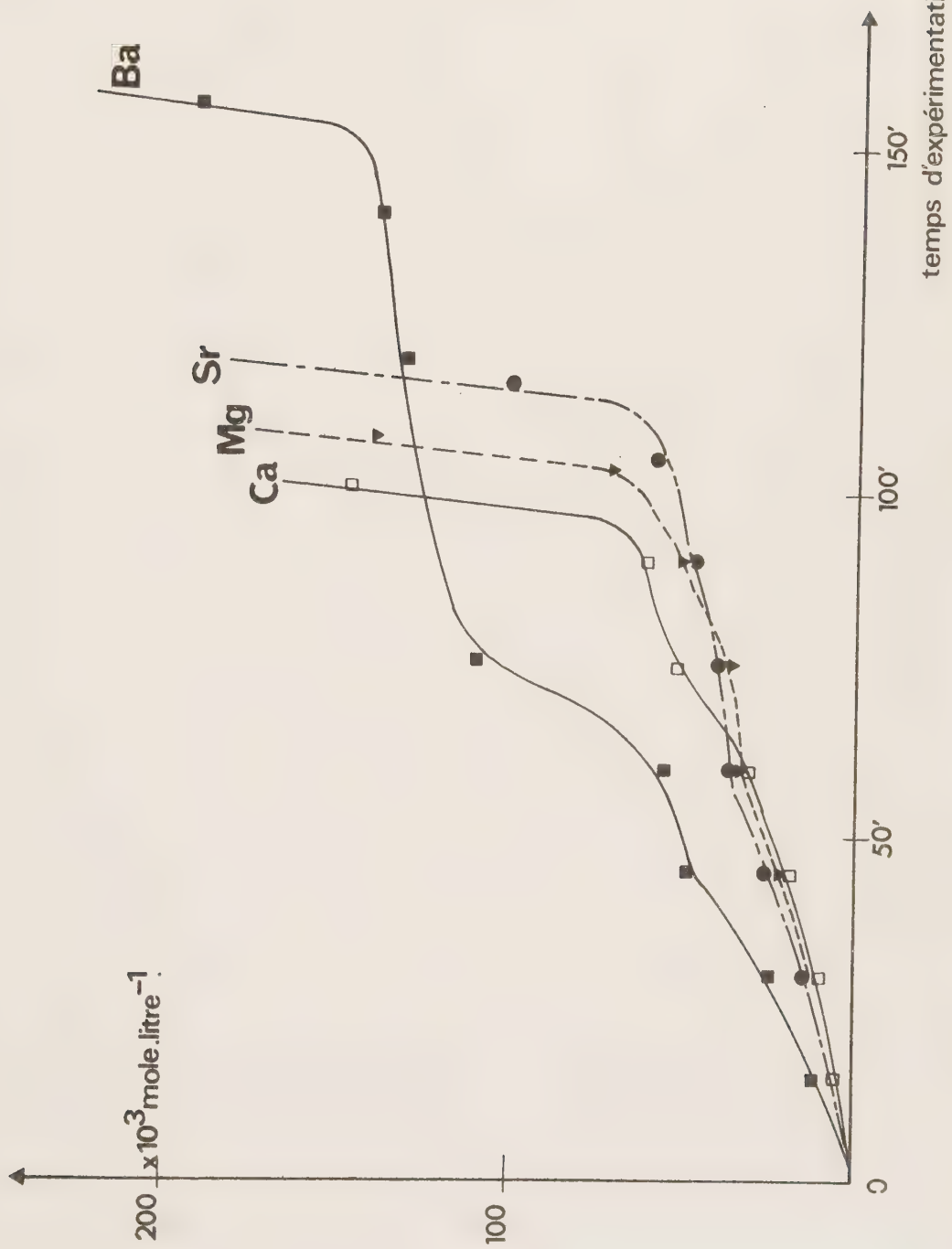


Figure 16 - acidité des solutions (débit de fluor 20 litres par heure).

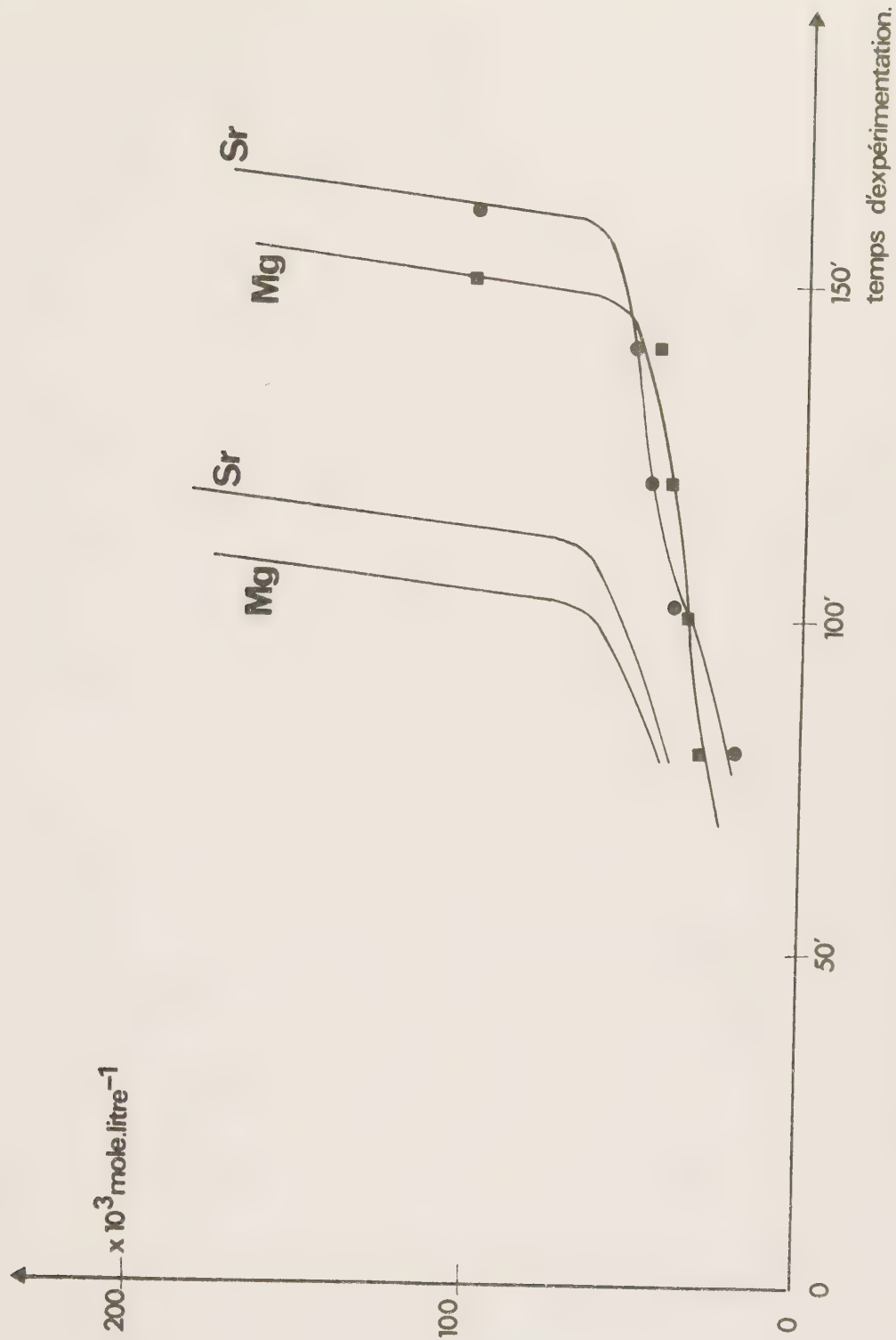


Figure 17 - acidité des solutions (débit de fluor 13 litres par heure)

1/ Calcium

Temps de manipulation	$0 < t < 90 \text{ mn}$	$t > 90 \text{ mn}$
Concentration en ions Cl^-	$1 \longrightarrow 0$	nulle
Acidité des solutions	de 0 à $60 \cdot 10^{-3}$ moles/l	augmentation rapide
pH initial	1,8	4
Nombre de vagues d'acidité (courbe, page)	1	2
pH de neutralisation	6,5	5,5 - 9
ions fluor en solution (électrode spécifique du fluor)	non	oui

2/ Magnésium et Strontium

Temps de manipulation	Mg	$0 < t < 50$	$50 < t < 100$	$t > 100$
	Sr	$0 < t < 50$	$50 < t < 110$	$t > 110$
Concentration en ions Cl^-		$1 \longrightarrow 0$		nulle
Acidité en moles par litre		0 à $40 \cdot 10^{-3}$	$40 \cdot 10^{-3}$	augmentation rapide
pH initial		1,8	1,8	4
Nombre de vagues d'acidité (courbe page)		1	1	2
pH de neutralisation		6,5	6,5	5,5 - 9
Ions F^- en solution		non	non	oui

3/ Baryum

Temps de manipulation	$0 < t < 45$	$45 < t < 150$	$t > 150$
Concentration en ions Cl^-	$1 \longrightarrow 0$	nulle	nulle
Acidité en moles par litre	$0 \text{ à } 50 \cdot 10^{-3}$	50 à 140	augmentation rapide
Nombre de vagues d'acidité (courbe page)	1	$2 \longrightarrow 1$	2
pH initial	1,8	4	4
pH de neutralisation	6,5	5,5 - 9	5,5 - 9
Ions F^- en solution	non	oui	oui

Les acidités peuvent être caractérisées suivant la nature des ions en solution :

- Ions chlorure en solution. Les ions fluorures sont absents, acidité forte (pH initial = 1,8 ; pH de virage = 6,5).

- Ions fluorure en solution. Les ions chlorure sont absents, acidité correspondant aux deux vagues de virage de l'acide fluorhydrique (pH = 5,5 et 9).

D - GERMINATION DES POUDRES

Les surfaces spécifiques des fluorures obtenus ont été mesurées à différents temps d'avancement des réactions.

Les poudres sont filtrées, lavées jusqu'à la disparition des ions chlorure puis séchées sous vide.

La bonne cristallisation ainsi que la nature des solides formées ont été vérifiées par rayons X.

Le tableau suivant représente les surfaces spécifiques mesurées pour des temps de manipulation de 10, 40 et 80 minutes pour un débit de fluor de 20 litres par heure.

Echantillon	A	B	C
Temps de manipulation	10 mn	40 mn	80 mn
Surface spécifique du fluorure de calcium $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	> 200	> 200	> 200
Surface spécifique du fluorure de magnésium $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	180	200	185
Surface spécifique du fluorure de strontium $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	70	33	23
Surface spécifique du chloro-fluorure de baryum $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	< 5	< 5	< 5

Les fluorures de magnésium et de calcium sont très finement dispersés, le fluorure de calcium traverse les filtres microporeux qui retiennent par contre le fluorure de magnésium de $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Suivant les théories de la précipitation, la taille des grains des précipités formés dépend de la compétition entre la formation de nucléis et le grossissement des germes déjà formés (65) (66).

Suivant VOLMER (67) le nombre J de nucléis formés par unité de volume et par unité de temps dépend du rapport entre la concentration C et la concentration de sursaturation C_s .

$$J \propto k_1 \exp\left(-\frac{K_2}{(\log C/C_s)^2}\right)$$

Le nombre de nucléis est d'autant plus grand que la solubilité est plus faible (les sels les plus insolubles sont généralement obtenus à un plus haut degré de dispersion).

Si le facteur déterminant est la nucléation, les germes sont de la taille de quelques centaines de molécules, les surfaces spécifiques seront encore très élevées en fin de cristallisation.

Si le facteur déterminant est la diffusion, les germes grossissant rapidement, le rayon des particules en fonction du temps peut être représenté par une loi du type $r^a = k t$.

r : rayon de la particule

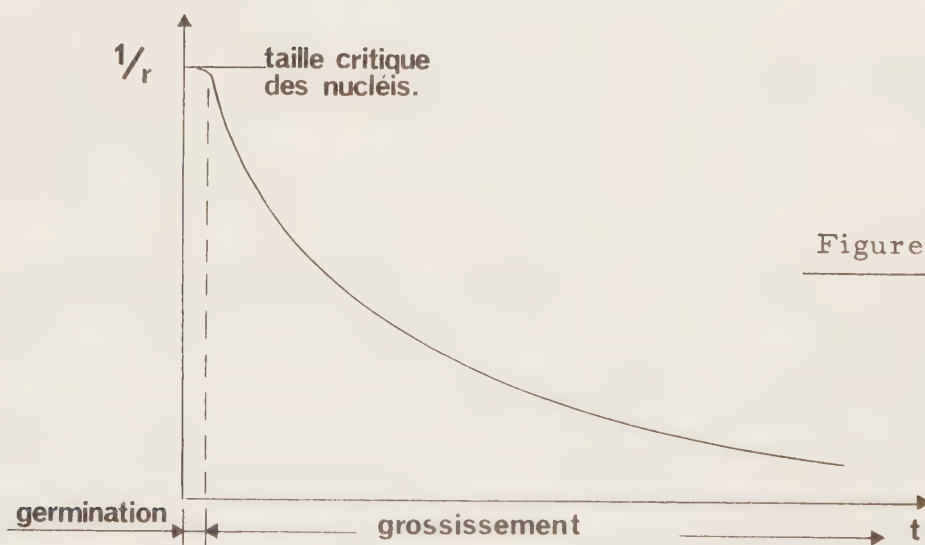
a : exposant variant de 2 à 4,4.

$a = 2$ représente suivant ZEINER (68) un phénomène de diffusion en supposant la solubilité de la particule constante quel que soit son rayon.

$a = 3$ représente un phénomène de diffusion avec une solubilité variable en fonction de la taille des particules.

$a = 4,4$ représente suivant LUBORSKY un phénomène de diffusion en supposant l'énergie interfaciale variable (69).

Nous pouvons représenter schématiquement le phénomène, figure 18.



Les fluorures des terres alcalines sont très peu solubles et les saturations sont atteintes rapidement. Les temps calculés dans le tableau suivant sont encore réduits du fait de la présence des chlorures (19).

Fluorure	Ca	Mg	Sr	Ba
Temps après lequel on obtient la saturation	9,2 s	38,5 s	56,2 s	124 s

Fluorures de magnésium et de calcium

Le phénomène de formation des germes est prépondérant. Les surfaces spécifiques sont élevées et sensiblement constantes.

La possibilité de sursaturation stable de fluorure de calcium étudiée par TOVBORG JENSEN (70) est peu probable du fait d'une nucléation hétérogène due aux impuretés, aux effets de paroi et de "mémoire" (65).

La présence du chlorure de calcium agit comme stabilisateur du fluorure de calcium (71) et évite la sédimentation des poudres. Suivant PACKTER l'addition d'un agent stabilisant réduit la vitesse de coagulation. Les "sels insolubles peptisés" sont les plus finement dispersés (72) (73).

Après centrifugation de l'échantillon B de fluorure de calcium (une heure) la surface spécifique mesurée est de $48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Suivant JONKER (74) la grande interface due à la dispersion représente une grande énergie libre. L'équilibre métastable est détruit par la force centrifuge et le système tend à atteindre une énergie inférieure par floculation et coagulation d'où une diminution importante de la surface spécifique.

Fluorure de baryum

La solubilité relativement importante du fluorure de baryum favorise un grossissement rapide des germes. La solubilité relativement faible du chlorure correspondant favorise la précipitation du chlorofluorure de baryum.

Suivant KAMPMANN et KAHLWEIT la surface spécifique limite, donc la taille limite des particules, est sous la dépendance de la

vitesse de redissolution (Ostwald ripening) (75).

Fluorure de strontium

La germination du fluorure de strontium est intermédiaire entre la germination des fluorures insolubles de calcium et de magnésium et le fluorure de baryum plus soluble. (Schéma 1).

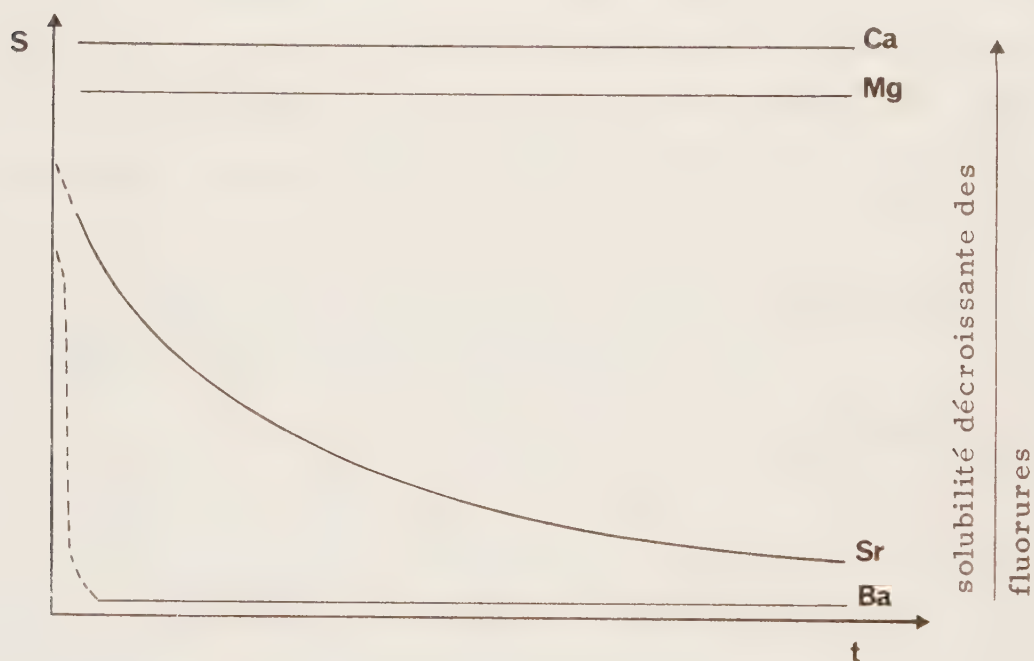
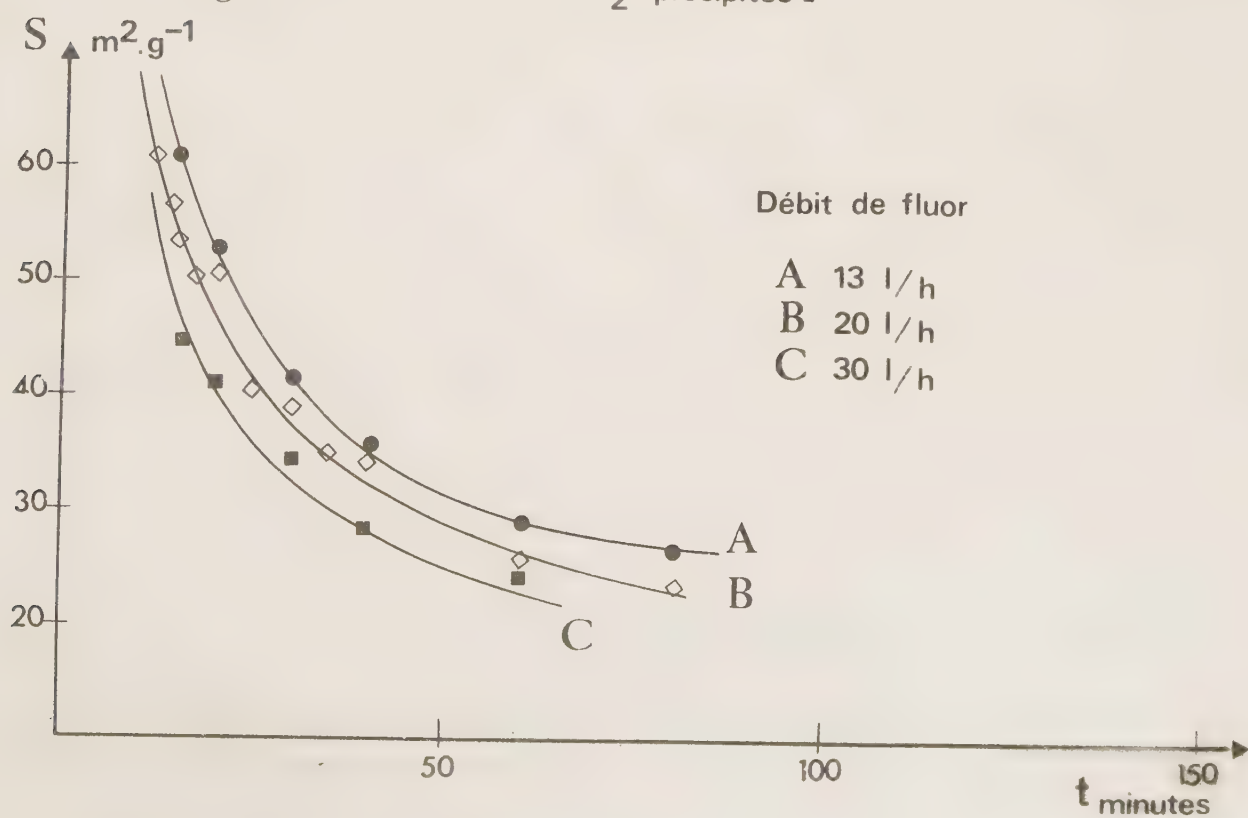
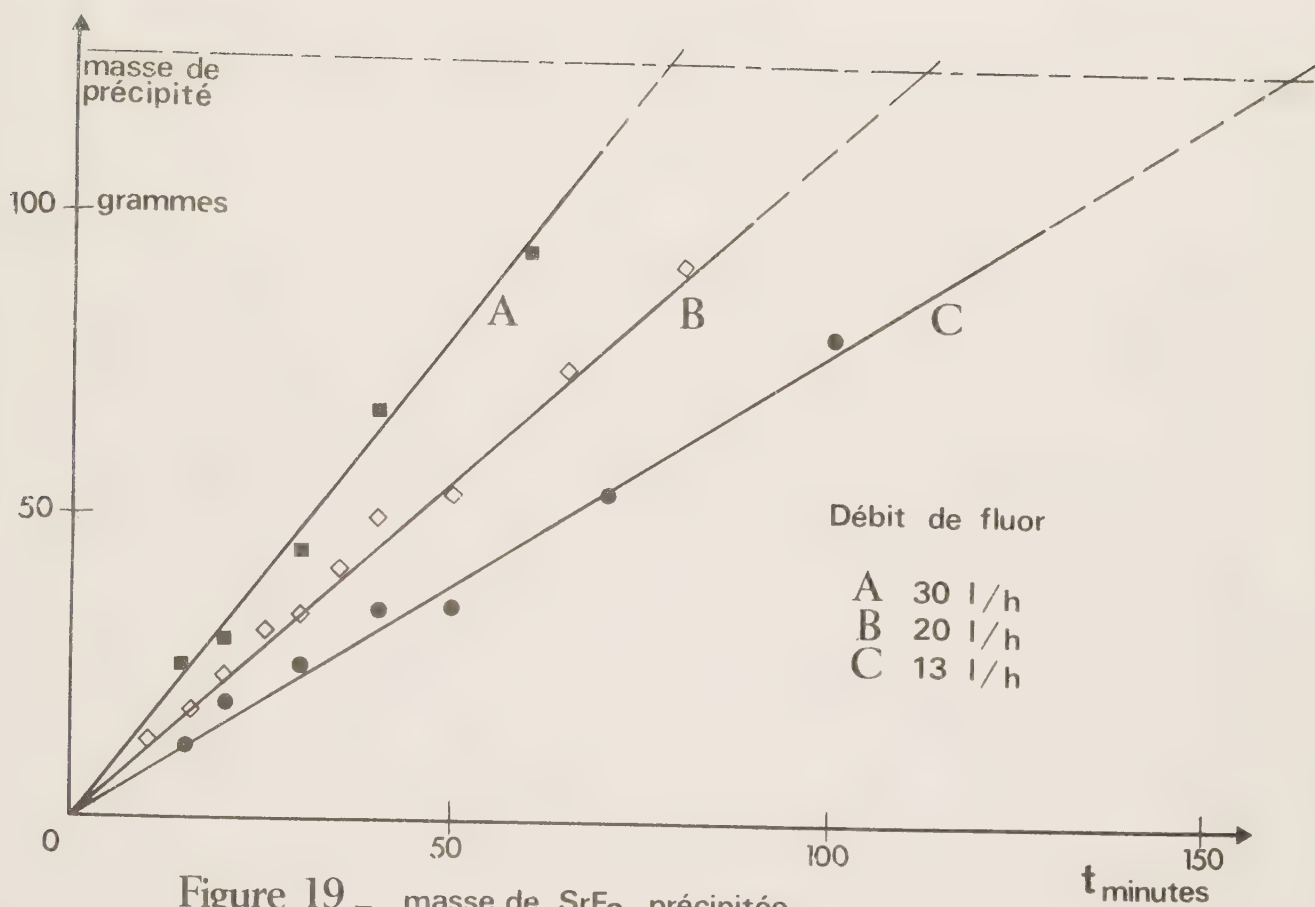
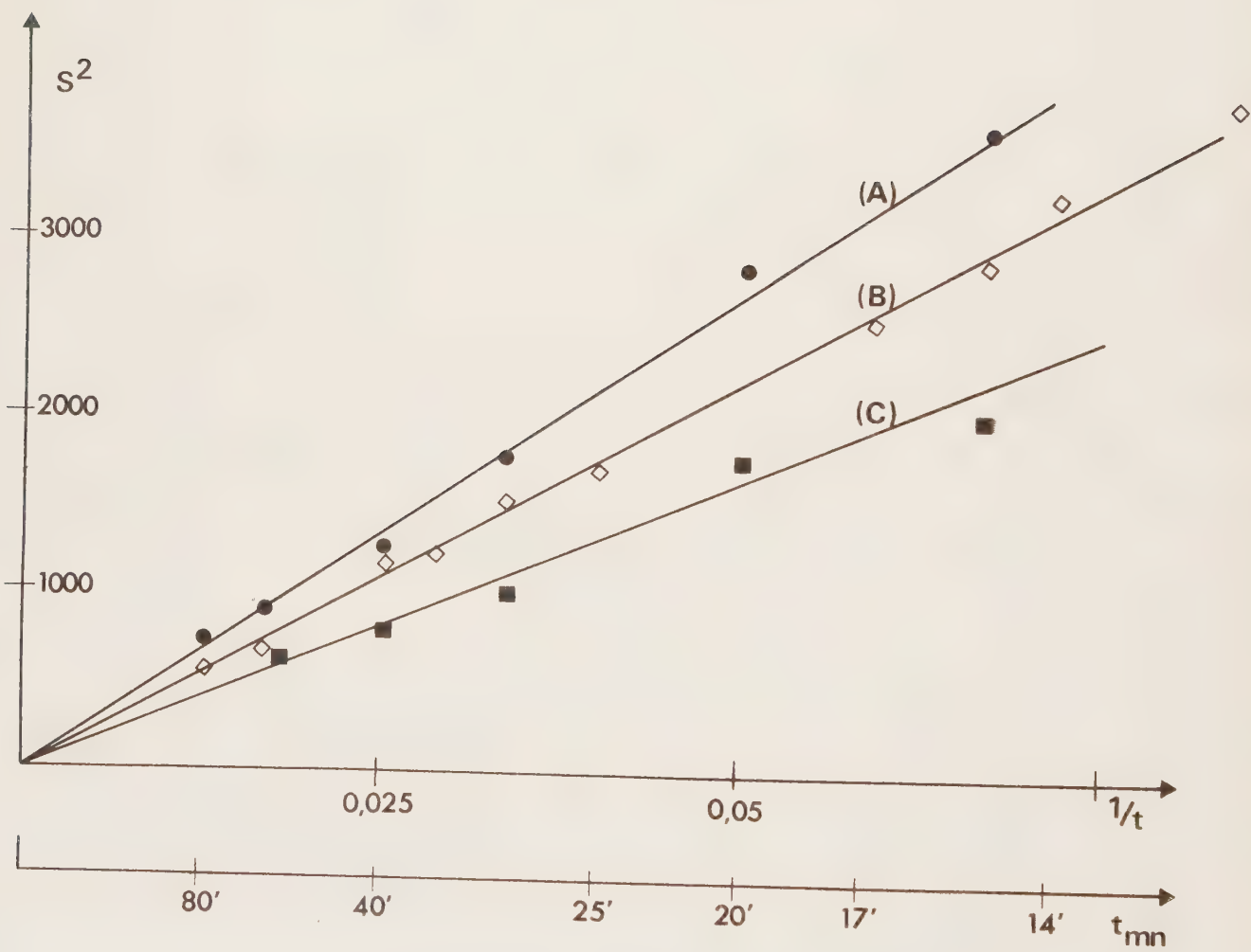


Schéma 1. Diagramme schématisant les surfaces spécifiques en fonction du temps.

Ces poudres parfaitement cristallisées ne présentent pas d'effet de vieillissement (76) (77) comme le montre le tableau suivant :

Temps de stockage avant filtration	nul	1 heure	24 heures
Surface spécifique	47,1 m ² .g ⁻¹	45,3 m ² .g ⁻¹	46,2 m ² .g ⁻¹





- débit de fluor : A 13 litres par heure.
 B 20 litres par heure.
 C 30 litres par heure.

- Figure 21 -

Les poids de précipité obtenus sont proportionnels au temps (Figure 19). La fin de réaction pour un débit de fluor de 20 litres par heure correspond au temps pour lequel la concentration en ions Cl^- tend vers zéro, soit 112 minutes.

Les surfaces spécifiques sont élevées pour des temps d'expérimentation courts, puis décroissent rapidement pour se stabiliser à une valeur limite (Figure 20).

Représentons graphiquement la variation du carré de la surface spécifique en fonction de l'inverse du temps de manipulation, soit : $S^2 = f\left(\frac{1}{t}\right)$ pour les différents débits de fluor (Figure 21). La loi de variation est linéaire, la courbe passant par l'origine (la surface tend vers zéro pour un temps infini). La loi de variation s'écrit :

avec S = surface spécifique

k = constante dépendant du débit de fluor.

En supposant les grains sphériques et tous identiques, la relation entre le rayon d'une particule et la surface spécifique du précipité s'écrit :

$$S = \frac{3}{r \rho}$$

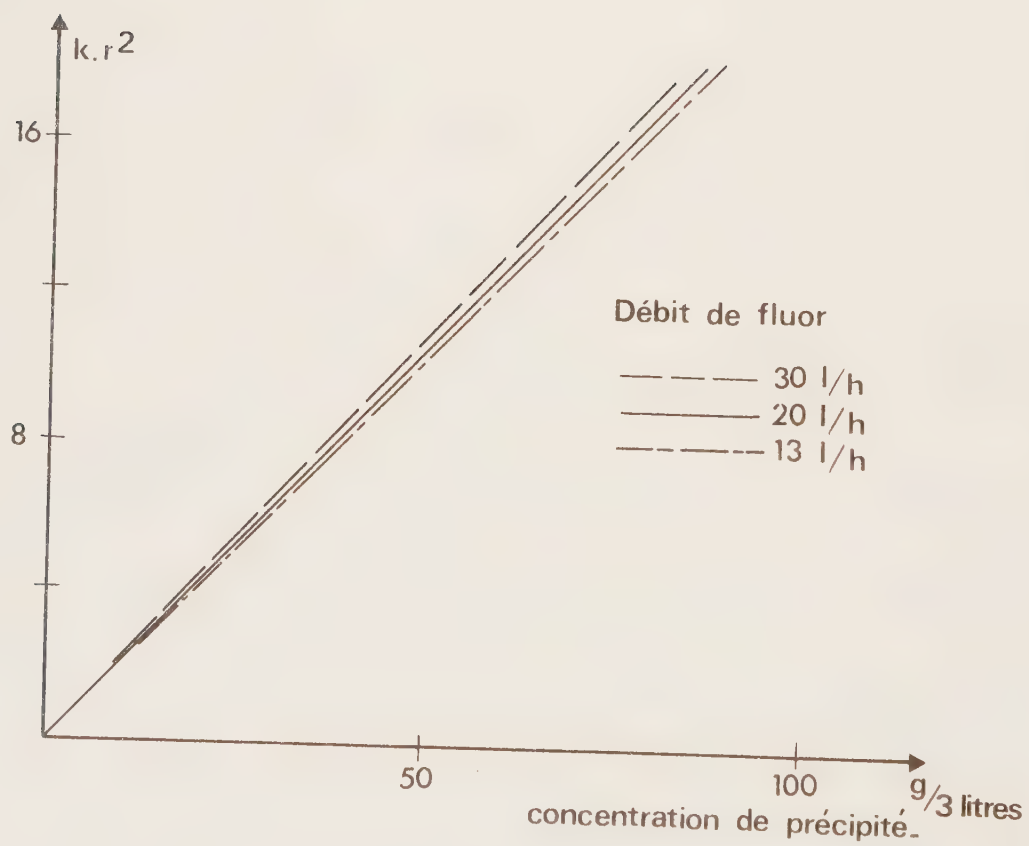
ρ étant la masse volumique de la particule.

La relation (1) s'écrit alors :

$$r^2 = \frac{9}{k \rho^2} t \quad \text{soit} \quad r^2 = K t.$$

Le grossissement des grains du précipité est précédé de plusieurs étapes :

- a) apparitions des ions fluorure en solution ;
- b) diffusion des ions ;
- c) formation du fluorure alcalino-terreux à la surface des grains.



- Figure 22 -

Si la distribution des particules est supposée uniforme (pas d'aggrégats de particules), les particules supposées sphériques, l'énergie interfaciale constante et si la formation des ions F^- est suffisante pour créer un flux de diffusion, par analogie à des systèmes similaires (78, 79), la diffusion est le facteur contrôlant la loi de grossissement des grains qui est de la forme $r^2 = \kappa t$ en accord avec nos résultats expérimentaux.

Influence du débit de fluor sur la taille des grains précipités

Les masses de solide formées étant proportionnelles aux temps d'expérimentation (Figure 18), si nous traçons les courbes donnant le carré du rayon des particules en fonction des concentrations de précipité en solution pour trois débits de fluor différents (Figure 22), on constate que pour une même masse précipitée, les rayons des particules sont identiques, quel que soit le débit de fluor.

Suivant LA MER et DINEGAR (80) le coefficient de diffusion contrôlant le rayon des particules dépend uniquement de la viscosité et de la température. La loi de grossissement est alors uniquement fonction du solvant pour une sursaturation constante. Nous pouvons supposer que pour ces faibles variations de débit, les sursaturations sont constantes et le nombre de nucléis formés identique (la taille des grains variant généralement avec la concentration (81)), la nucléation induite étant prépondérante.

E - SEDIMENTATION DES PRECIPITES

La vitesse de chute d'une particule isolée tombant dans un fluide est régie par la loi de STOKES :

$$v_0 = \frac{(\vartheta - \rho) d^2}{a \nu}$$

dans laquelle ϑ représente la masse spécifique de la particule

ρ la masse spécifique du fluide

ν la viscosité dynamique du fluide

a une constante dépendant des unités employées.

Pour une faible densité de particules, c'est-à-dire, lorsque les distances entre les particules sont grandes vis-à-vis de leur taille, la vitesse de chute est donnée par la formule d'EINSTEIN (82) :

$$v = v_0 (1 - \gamma C)$$

γ étant un facteur de forme dépendant de la géométrie de la particule et C la concentration de particules.

Pour des concentrations inférieures à 2 % en volume, la viscosité et la densité du fluide varient peu. L'interférence entre la chute des particules et le contre courant est négligeable ainsi que les effets inter-particulaires. L'étape initiale est alors caractérisée par une vitesse de sédimentation constante (83).

Pour de plus fortes concentrations, les vitesses décroissent avec la densité de particules (84, 85). Suivant KYNCH (86) la vitesse de chute en un point dépend uniquement de la concentration locale de particules, soit :

$$x = t \frac{dx}{dt} = \frac{N}{C}$$

x étant la hauteur de chute, N le nombre total de particules et C la concentration locale de particules.

Les ions en solution, particulièrement les ions métalliques, exercent une influence prépondérante sur la formation d'aggrégats par floculation et coagulation ainsi que sur la charge des particules, facteurs influençant la vitesse de sédimentation (87).

Les chlorures alcalino-terreux en solution empêchent la floculation par dispersion des particules. Suivant WEISER (88) le cation commun à l'adsorbant et à la solution est adsorbé préférentiellement entraînant une charge positive des particules. Le pouvoir de dispersion décroissant du calcium au baryum : $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Sr} < \text{Ba}$ (89).

Interprétation des résultats

Les figures 23 à 27 représentent le pourcentage de volume sédimenté en fonction du temps pour des échantillons prélevés à différents temps d'expérimentation.

Les figures 28 à 31 représentent les vitesses de sédimentation en mètres par seconde en fonction des différents prélèvements.

Ces vitesses sont mesurées en début de sédimentation.

1/ Sédimentation du fluorure de strontium

Le volume sédimenté étant faible par rapport au volume total de particules en solution, il n'y a pas d'interactions interparticulaires. La vitesse de sédimentation est constante (partie rectiligne des courbes, figure 23). La seconde partie des courbes peut être assimilée suivant la théorie de KYNCH à une hyperbole. WOLFF démontre que la relation hyperbolique se vérifie pour une grande variété de sédiments et de solvants (90).

Suivant l'avancement des réactions, les vitesses de sédimentation décroissent par augmentation de la taille des grains et de la charge des particules qui augmentent l'interaction avec le milieu ionique environnant (Figure 28).

Le logarithme de la vitesse de sédimentation décroît, puis se stabilise après 80 minutes d'expérimentation.

2/ Sédimentation du fluorure de magnésium

Les résultats sont semblables au fluorure de strontium. Les vitesses de sédimentation sont plus faibles, les grains du précipité étant plus petits (Figures 24 et 29).

Le logarithme de la vitesse de sédimentation décroît linéairement en fonction du temps de manipulation puis la vitesse de sédimentation se stabilise à une valeur constante.

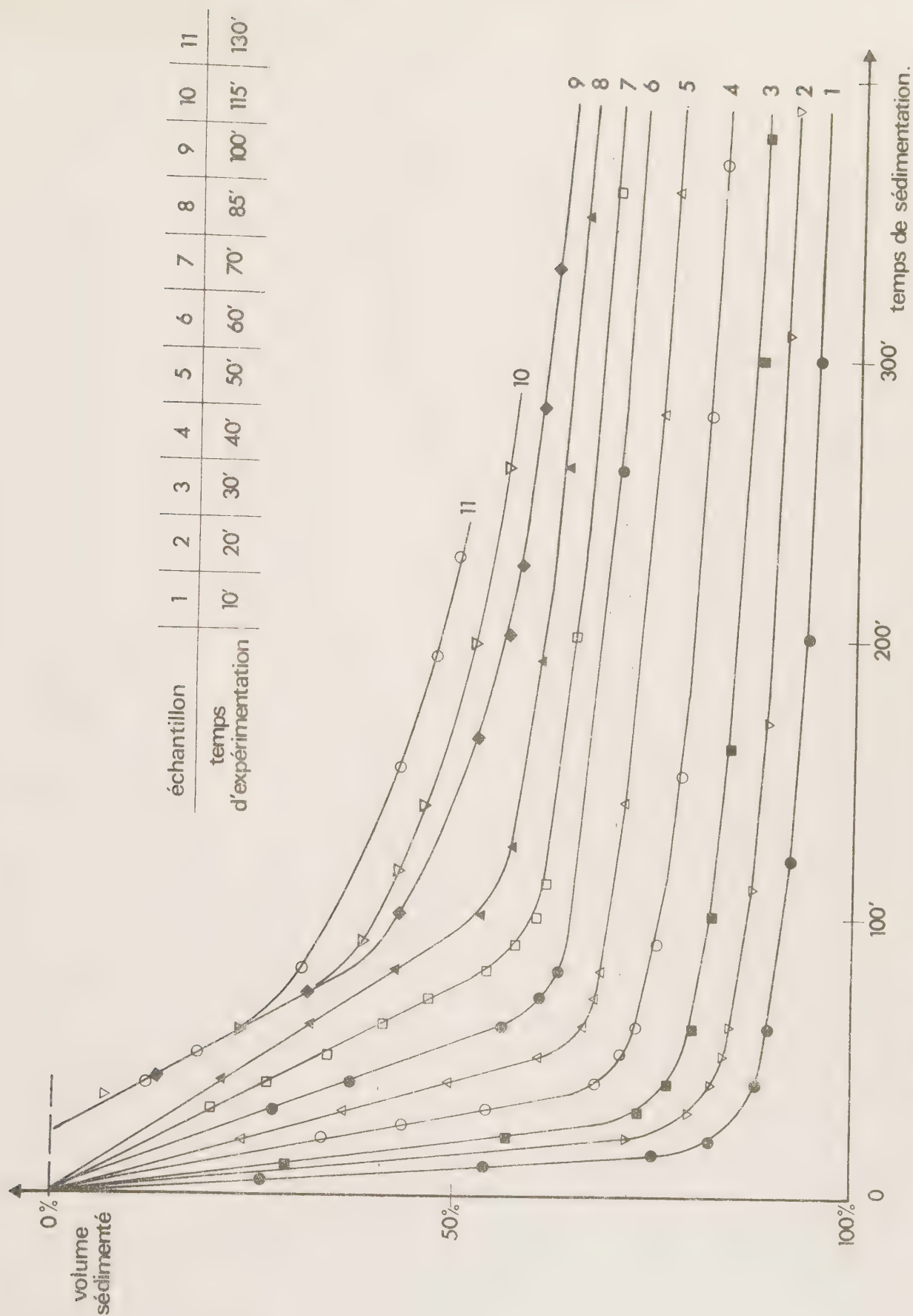


Figure 23 - sédimentation du fluorure de strontium .

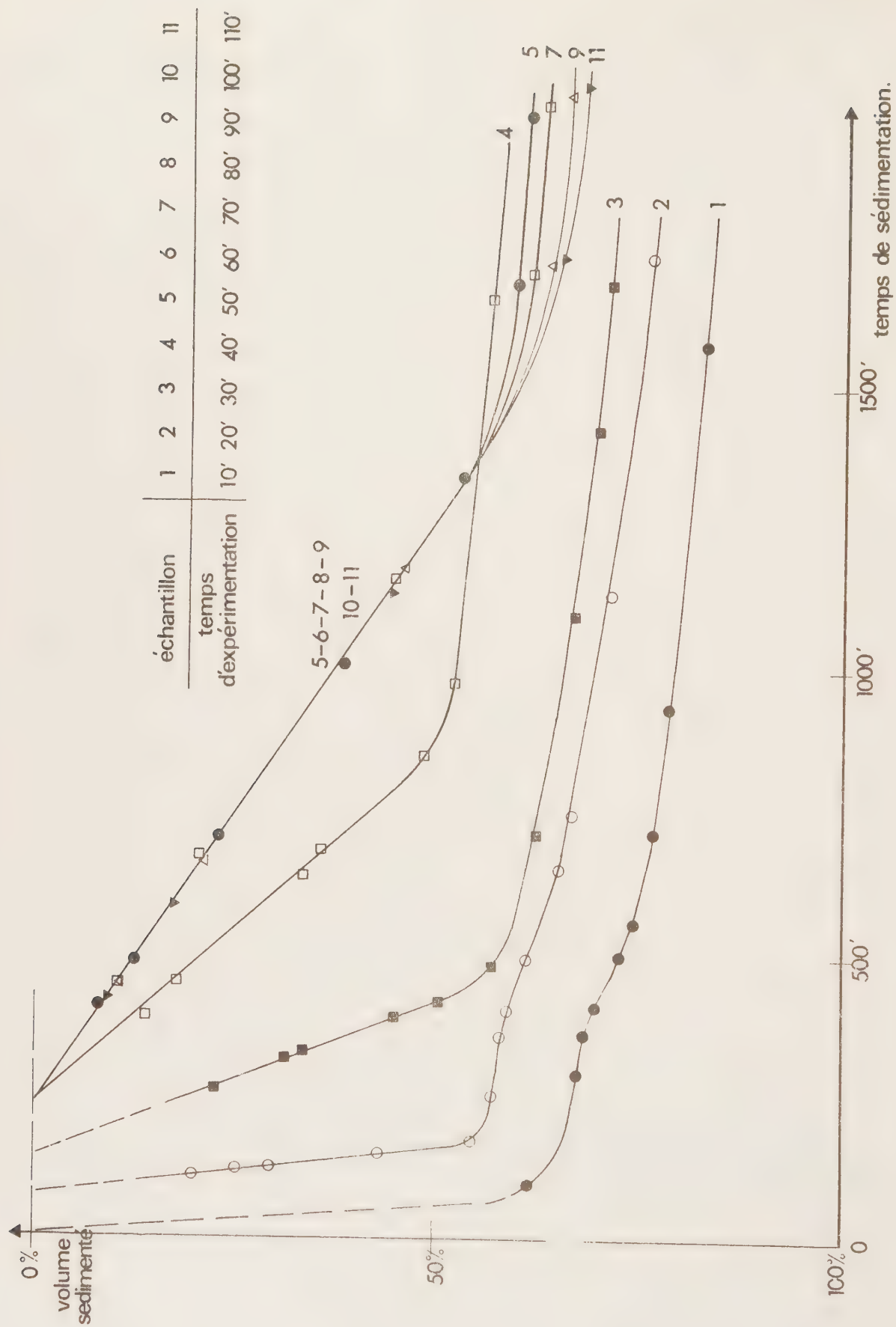


Figure 24 - sédimentation du fluorure de Magnésium .

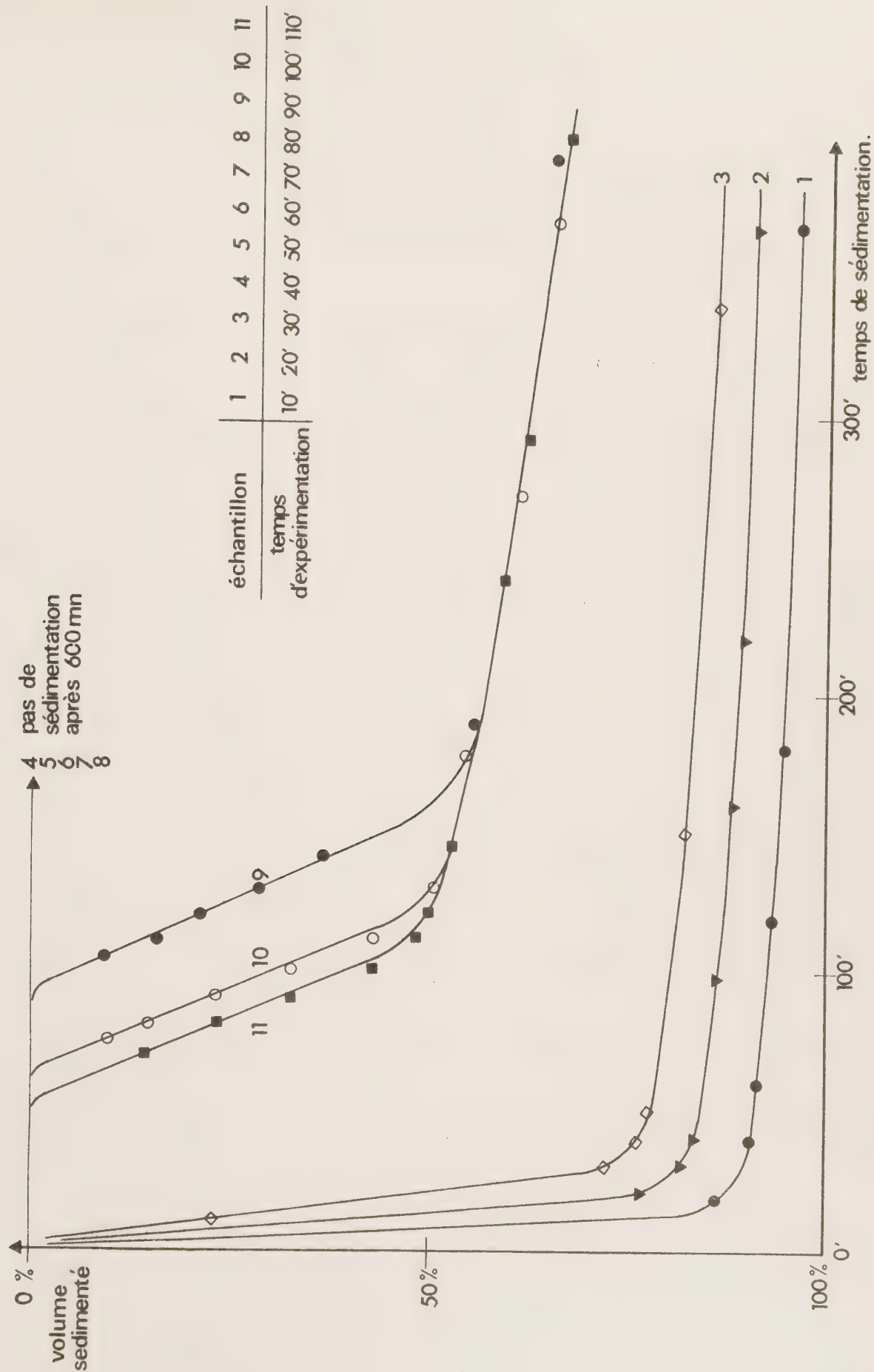


Figure 25 - sédimentation du fluorure de Calcium -

Le point d'inflexion correspond dans les deux cas à une stabilisation du débit de fluorure de perchlore et à une chute brutale du débit de chlore formé.

3/ Sédimentation du fluorure de calcium

Du fait du pouvoir dispersant important du chlorure de calcium qui est souvent utilisé comme agent stabilisateur (67)(91), des suspensions de fluorure de calcium sont stabilisées par le chlorure en solution dès que la concentration en fluorure devient suffisamment importante pour créer une répulsion interparticulaire (après 35 minutes d'expérimentation). Suivant DREVESKRACHT (92) la concentration en ions bivalents (Ca^{++}) en solution n'a pas d'influence sur les vitesses de sédimentation.

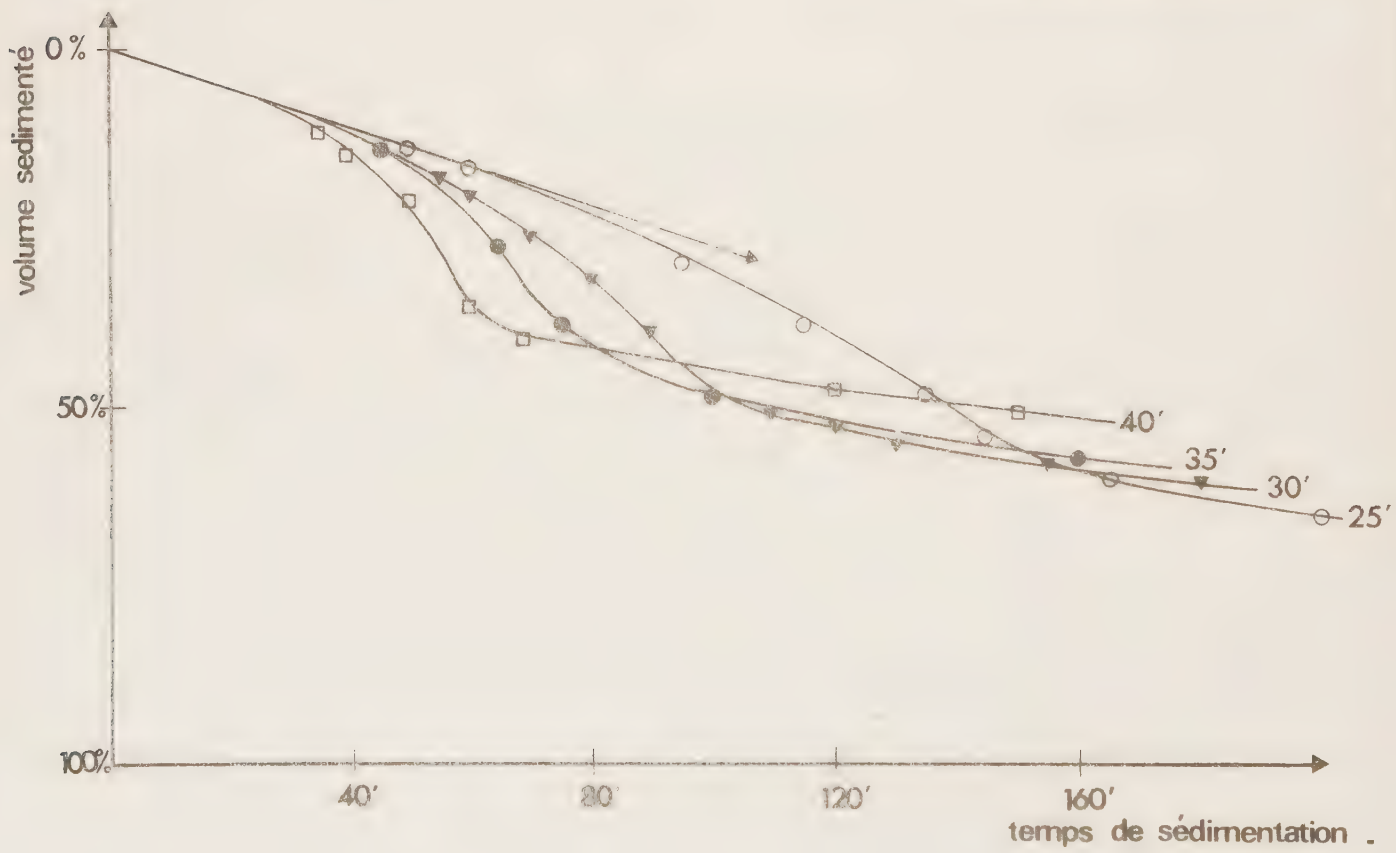
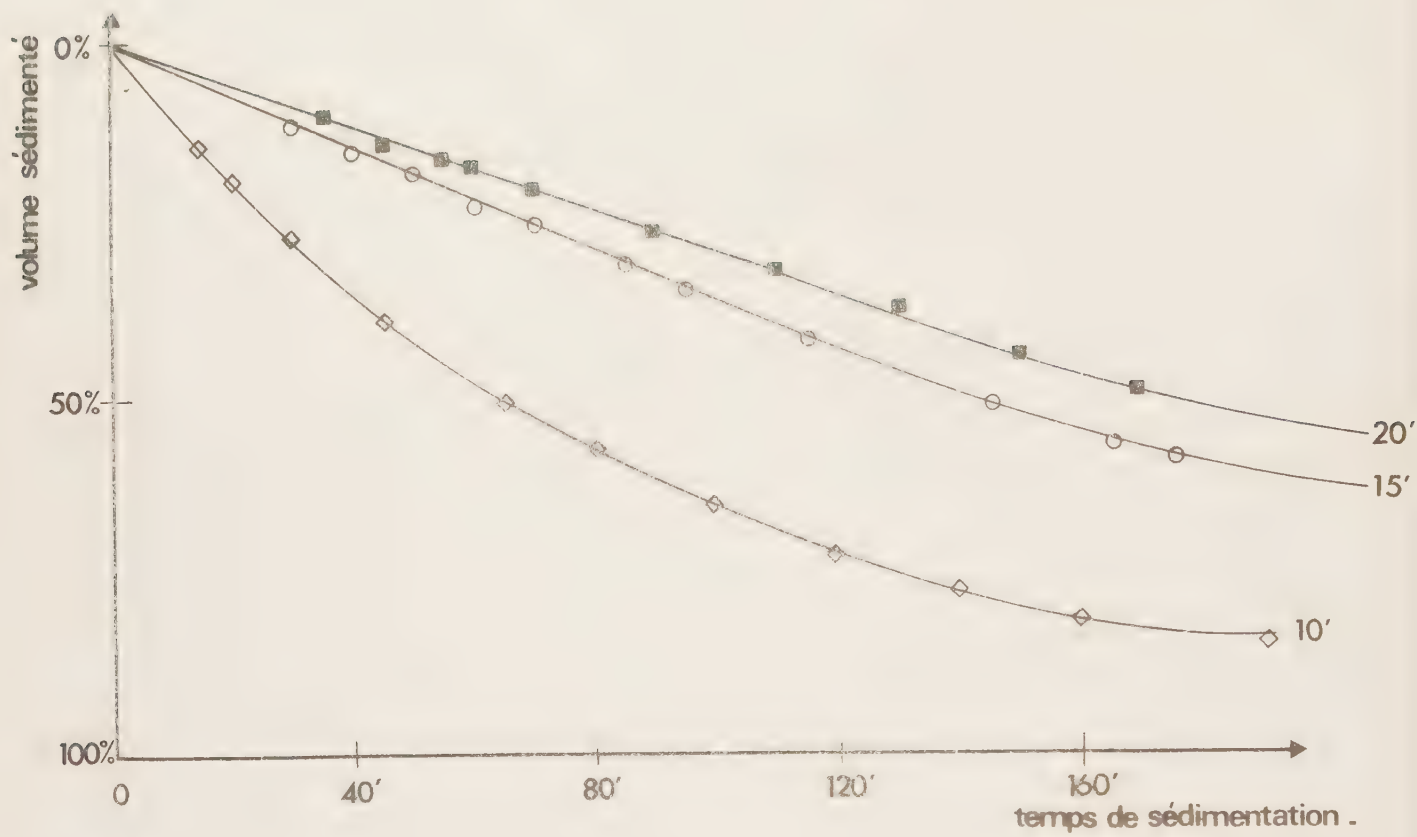
Dès que la concentration en chlorure est nulle, les précipités sédimentent à vitesse constante (Figures 25 et 30).

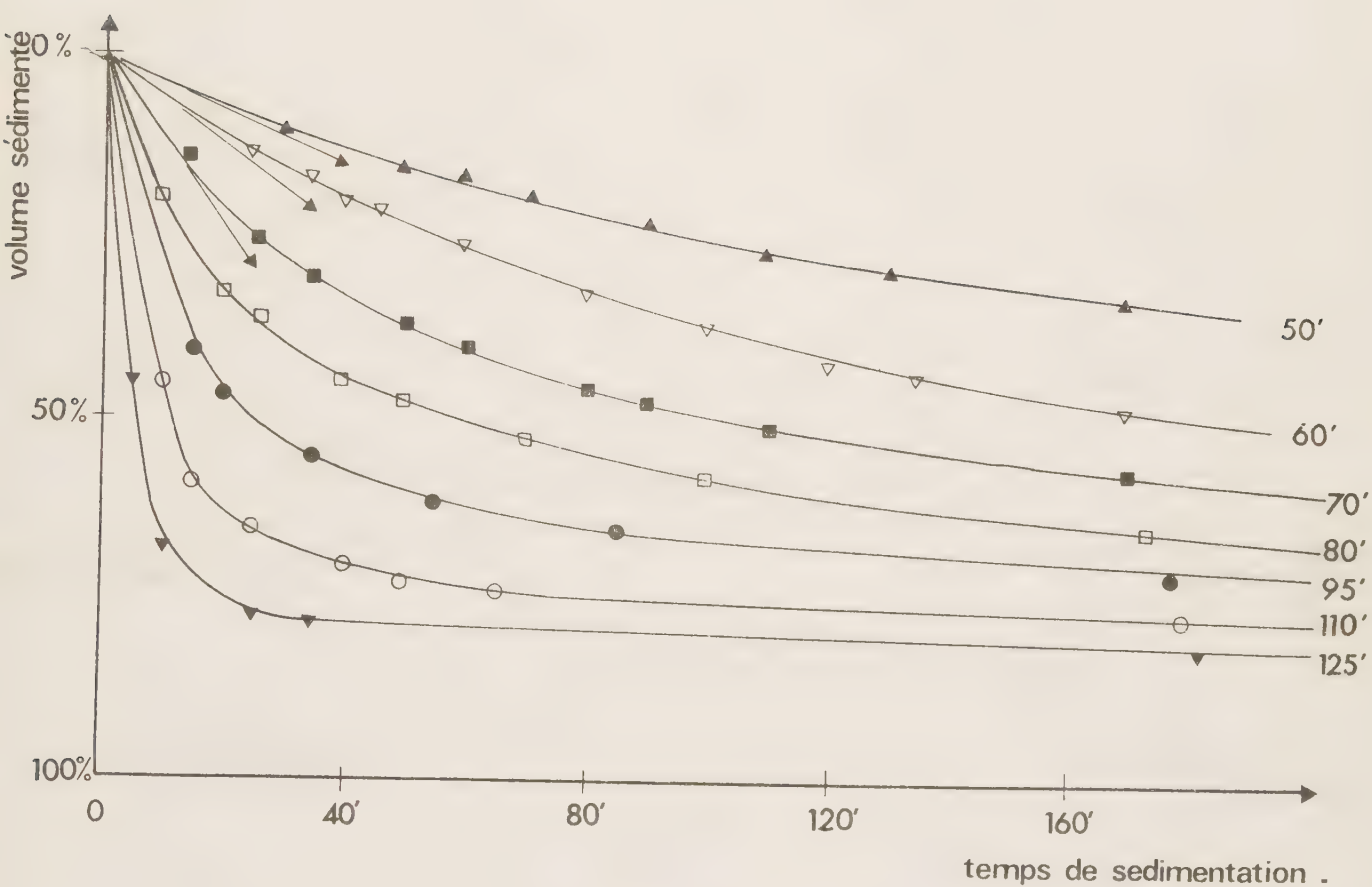
4/ Sédimentation des précipités de baryum

Lors de la formation du chlorofluorure de baryum (entre 0 et 45 minutes d'expérimentation), les courbes de sédimentation sont semblables aux autres fluorures étudiés (décroissance linéaire du logarithme de la vitesse de sédimentation, puis stabilisation). A partir de 45 minutes, il y a un changement progressif de la phase solide se traduisant par une augmentation de la vitesse de sédimentation (Figure 31).

Entre les temps 25 et 45 minutes, nous observons une double inflexion des courbes correspondant à deux vitesses de sédimentation différentes (Figure 27). L'accélération de la vitesse de sédimentation après environ 40 minutes de décantation est due à la fin du dégagement du fluorure de perchlore gazeux.

Le même phénomène de stabilisation par le fluorure de perchlore est observé dans le cas du fluorure de magnésium (Figure 24) entre les temps -0 et 20 minutes d'expérimentation. Dans les deux cas ce phénomène correspond à un maximum de ClO_3F dosé dans la phase gazeuse.





Figures 26-27 _ sédimentation des précipites de Baryum _

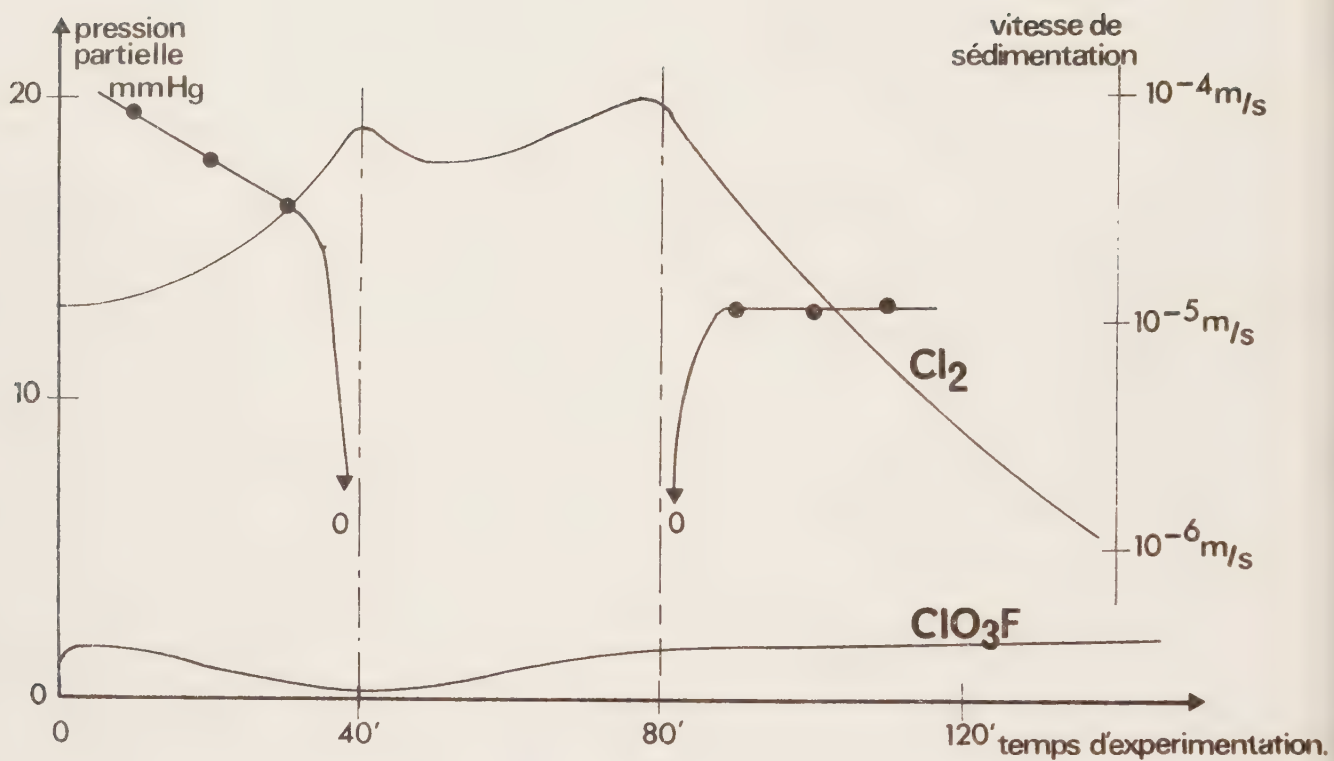


Figure 28 - fluorure de calcium .

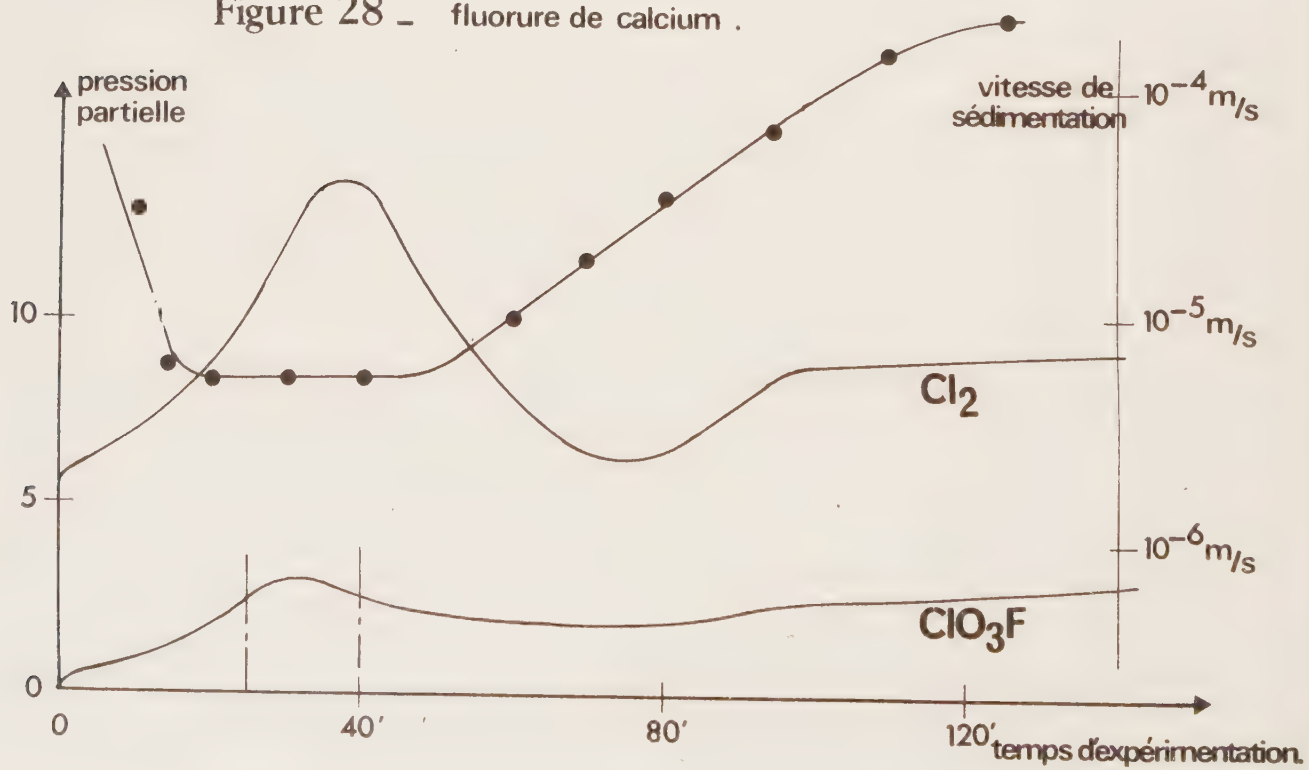


Figure 29 - fluorure de baryum .

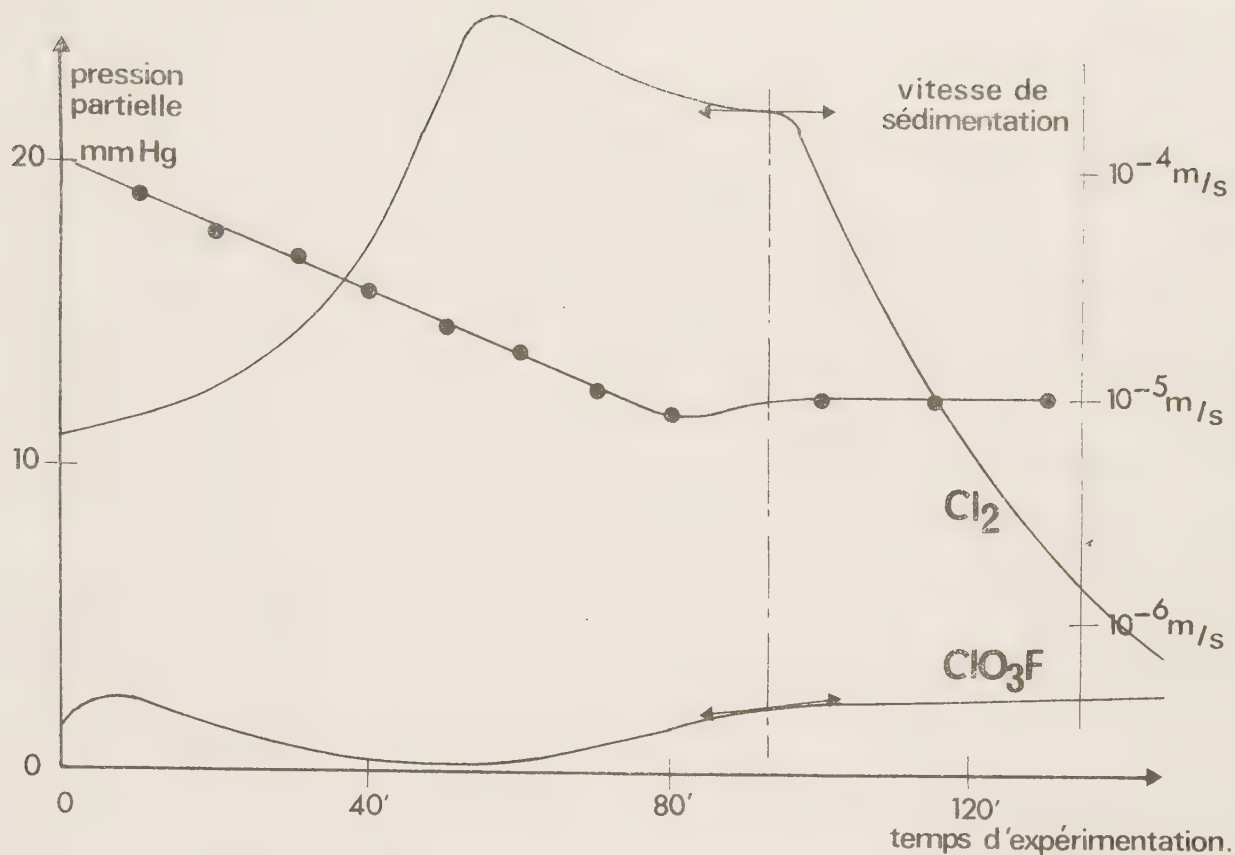


Figure 30 – vitesse de sédimentation du fluorure de strontium.

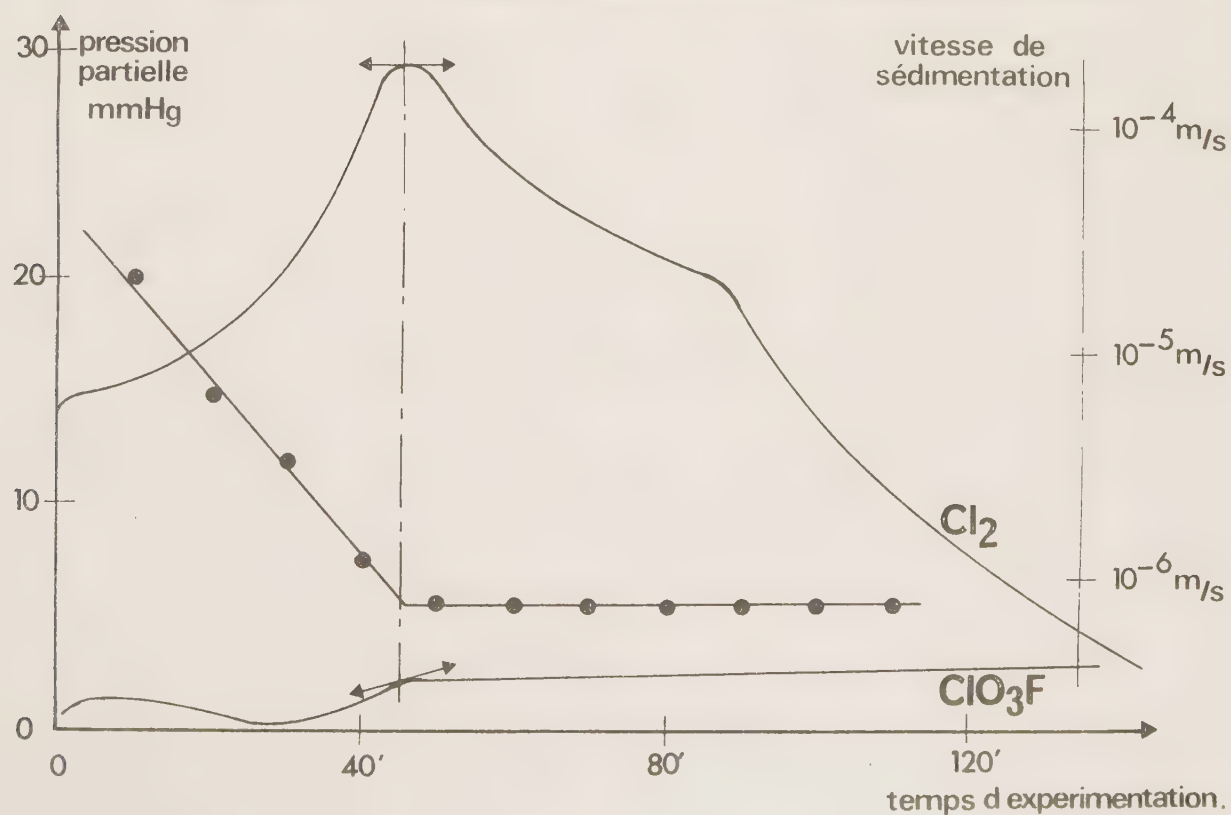


Figure 31 – vitesse de sédimentation du fluorure de magnésium.

Conclusion

La singularité de la fluoration du chlorure de baryum est mise en évidence par une inflexion dans les courbes de vitesse de sédimentation qui ne se retrouve pas dans le cas des autres fluorures.

La vitesse de sédimentation des précipités dépend largement de l'électrolyte en solution qui charge les particules et de la formation du fluorure de perchlore qui retarde la sédimentation.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS

Les courbes de pression partielle de chlore en fonction du temps (Figures 10, 11, 12, 13) peuvent être exprimées en débits instantanés de chlore en litres par minute par comparaison avec le débit d'azote de référence.

En supposant les débits instantanés de fluorure de perchlore ainsi que les débits des gaz incondensables négligeables devant le débit d'azote de référence qui est de deux litres par minute, on peut écrire :

$$\frac{D_{Cl_2}}{D_{Cl_2} + D_{N_2}} = \frac{P}{P_a}$$

D_{Cl_2} = débit instantané de chlore

D_{N_2} = débit instantané de l'azote de référence

P = pression dans le volume échantillon après piègeage puis évacuation des gaz incondensables

P_a = pression atmosphérique.

Le débit de chlore est alors :

$$D_{Cl_2} = \frac{P \cdot D_{N_2}}{P_a - P} \quad (I)$$

D_{Cl_2} en litres par minute, D_{N_2} en litres par minute, P_a et P exprimées avec les mêmes unités.

$D_{Cl_2} = f(P)$ est sensiblement une droite, P étant faible devant P_a .
(Figure 32)

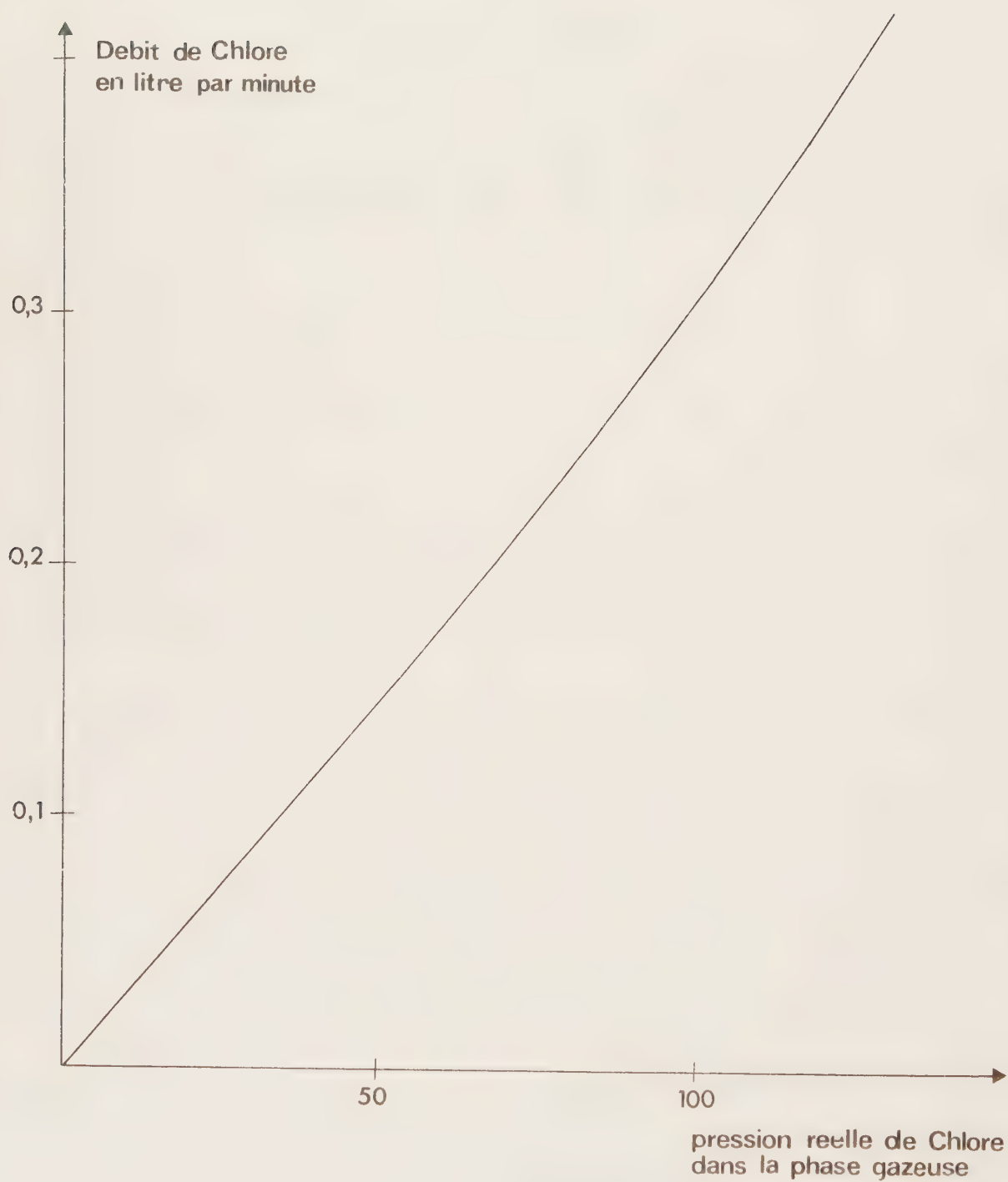


Figure 32

Nous pouvons tracer les transformées des courbes de pression partielle de chlore en fonction du temps en courbes de débits instantanés de chlore en litres par minute (courbes A pages suivantes).

L'intégration de ces courbes donne le volume total de chlore dégagé pendant la manipulation.

$$V_t = \int_0^t \frac{P \cdot D_{N_2}}{P_a - P} dt$$

V_t est le volume total de chlore gazeux dégagé entre les temps 0 et t. (courbes E, pages suivantes)

A - FORMATION DES FLUORURES DE MAGNESIUM, DE CALCIUM ET DE STRONTIUM

Pour un débit de fluor de 20 litres par heure, représentons les différentes courbes relatives aux débits de Cl_2 et ClO_3F et aux dosages des ions Cl^- et H^+ en fonction du temps.

Fluorure de calcium : Figures 33, 34, 35.

Fluorure de magnésium : Figures 36, 37, 38.

Fluorure de strontium : Figures 39, 40, 41.

La diffraction des rayons X met en évidence la formation des fluorures alcalino-terreux dès les premiers cristaux. Ces trois fluorures donnent lieu aux mêmes observations en cours de précipitation.

Les courbes peuvent être décomposées en trois régions :

1/ Région 1

L'écart entre le volume de chlore gazeux théorique et le volume réellement dégagé croît rapidement. Cet accroissement correspond à une augmentation de l'acidité.

Une partie du chlore gazeux réagit avec l'eau. Suivant GUTMANN (93), nous avons en solution acide :

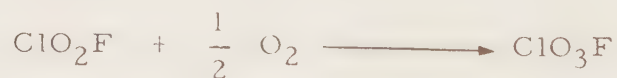


Ces composés sont instables en présence de fluor et réagissent pour donner les fluorures correspondants.

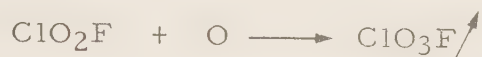
Suivant BOUGON, CARLES et AUBERT (94), nous avons le schéma :



Suivant ces mêmes auteurs, ClO_2F réagit lentement avec l'oxygène pour donner le fluorure de perchlore.



Cette réaction étant plus rapide en présence d'oxygène naissant, c'est-à-dire en fin de réaction :



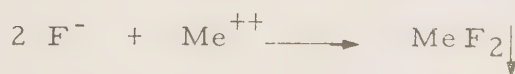
Fluorure	Magnésium	Strontium
Région 1	de 0 à 45 mn	de 0 à 55 mn
Acidité	de 0 à $30 \cdot 10^{-3}$	de 0 à $35 \cdot 10^{-3}$ mole/l
$\Delta \text{Cl}_2 /$	0,18 mole	0,22 mole

2/ Région 2

Le chlore dégagé correspond à l'équation d'ionisation :



Il n'y a plus de réaction secondaire avec l'eau. L'acidité est constante, la formation de fluorure est constante dans le temps, nous avons exclusivement les réactions suivantes :



3/ Région 3

La réaction de fluoration du chlorure est terminée. Le fluor réagit sur l'eau avec apparition des ions F^- et de deux vagues d'acidité

Calcium

Courbe A - Acidité des solutions en moles par litre (échelle de droite)

Courbe B - Débit instantané de chlore dans la phase gazeuse en litres par minute (échelle de gauche)

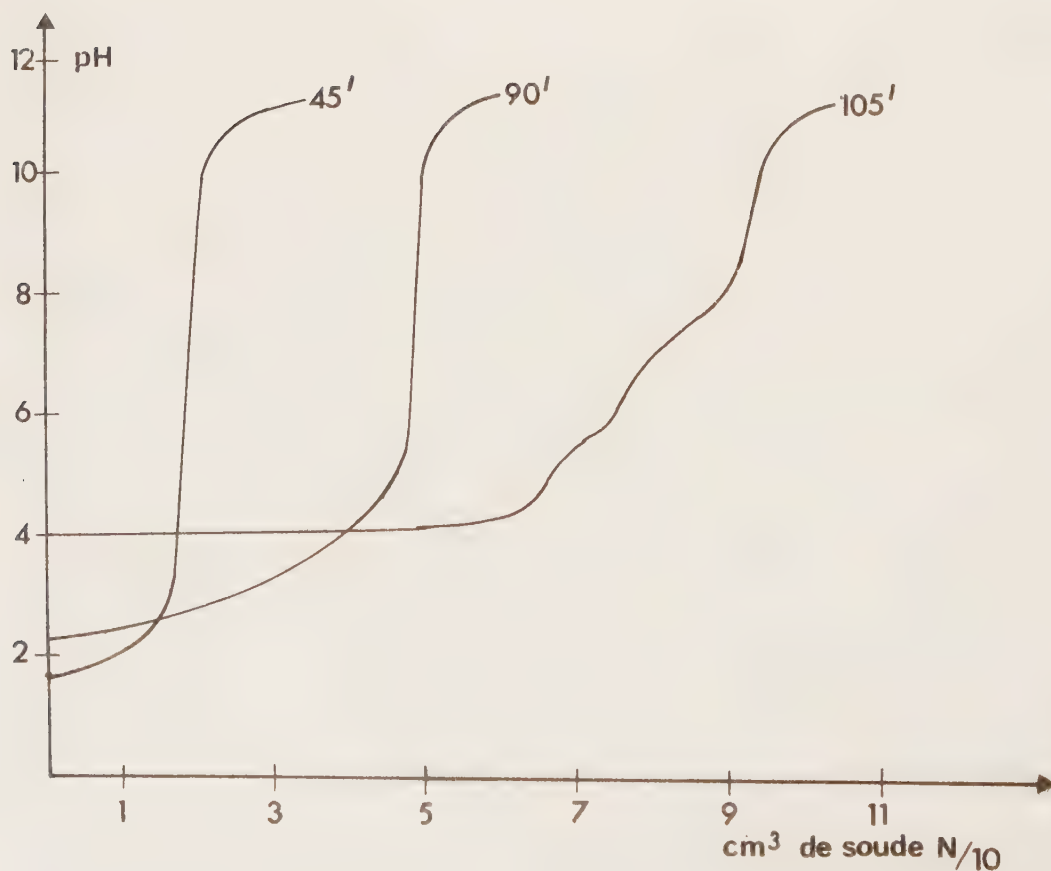
Courbe C - Concentration en ions Cl^- en moles pour trois litres de solution (échelle de gauche)

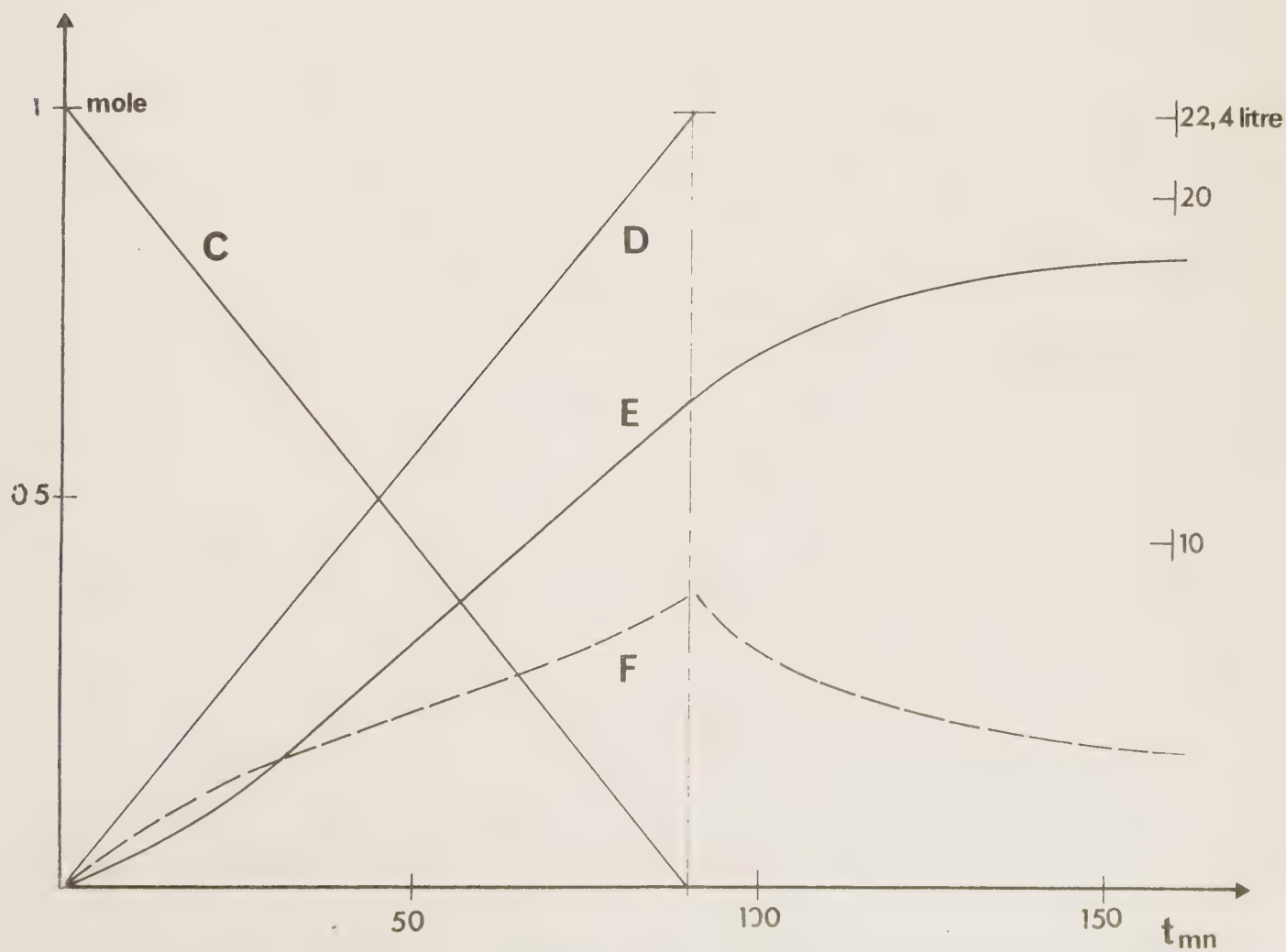
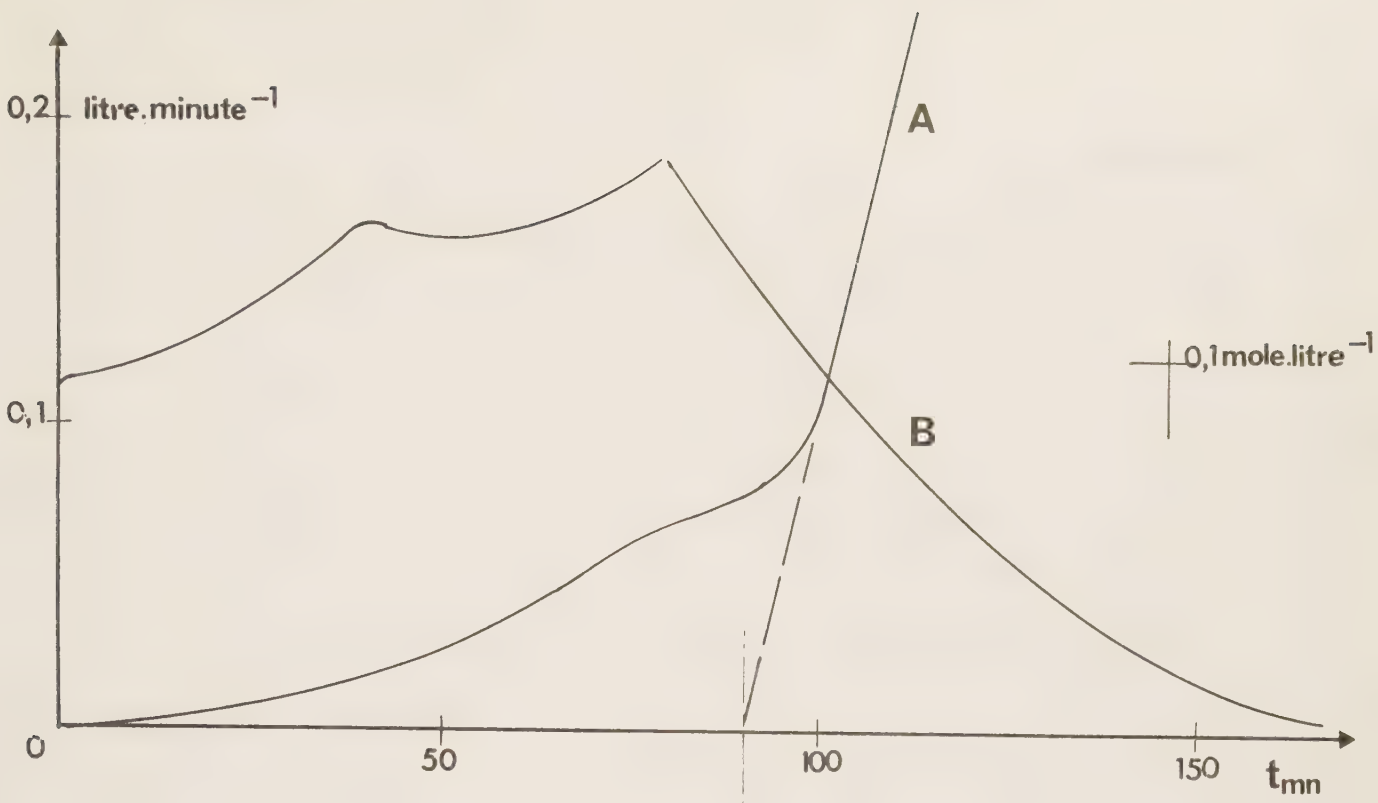
Courbe D - Volume théorique de chlore libéré en litres (échelle de droite)

Courbe E - Volume de chlore dégagé (intégrale de la courbe B)

Courbe F - Différence entre les courbes D et E

Ci-dessous, représentation des différentes vagues d'acidité.





Figures 33-34-35. FLUORURE DE CALCIUM

Magnésium

Courbe A - Acidité des solutions en moles par litre (échelle de droite)

Courbe B - Débit instantané de chlore dans la phase gazeuse en litres par minute (échelle de gauche)

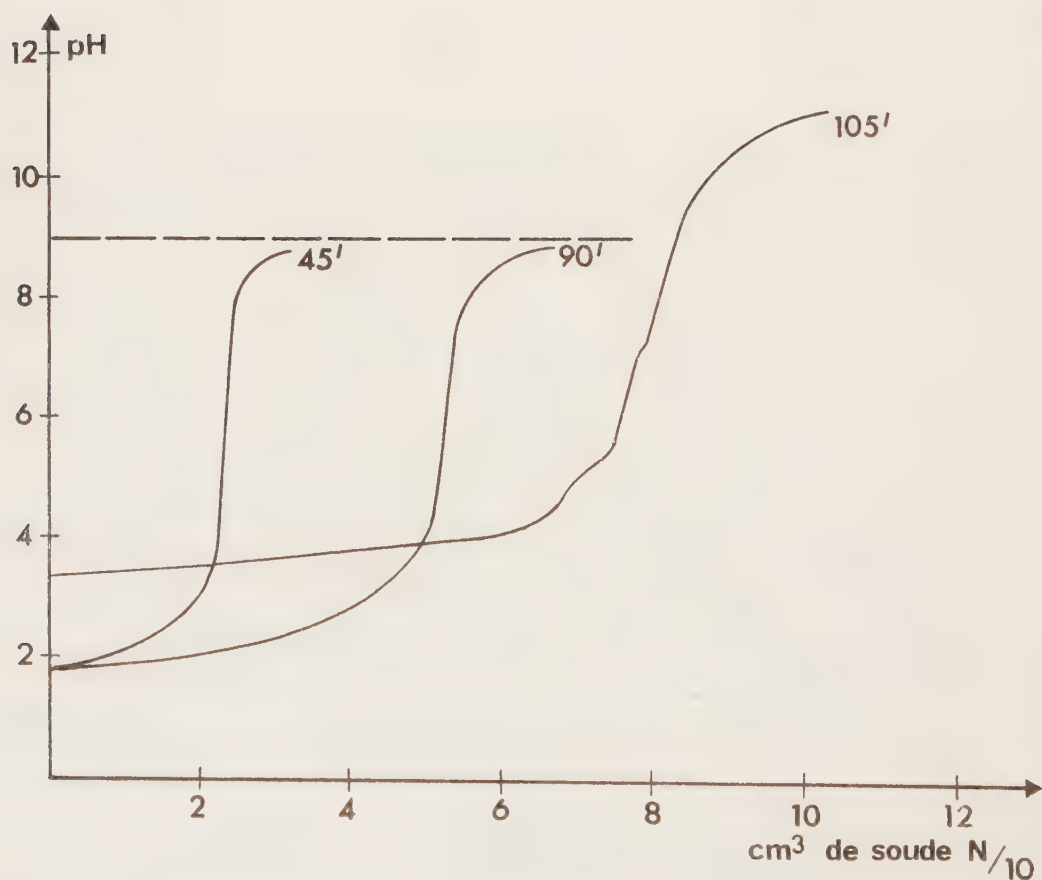
Courbe C - Concentration en ions Cl^- en moles pour trois litres de solution (échelle de gauche)

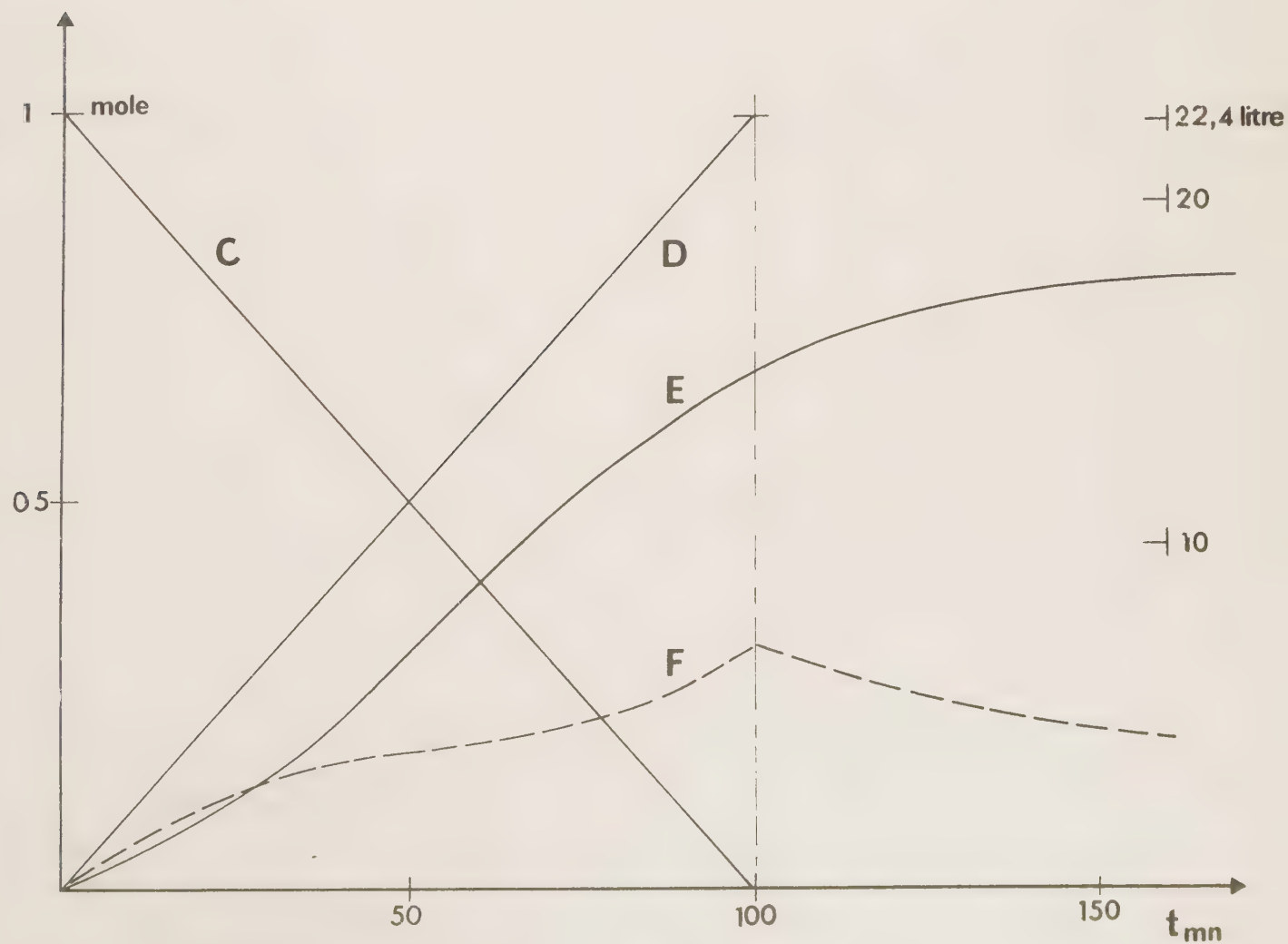
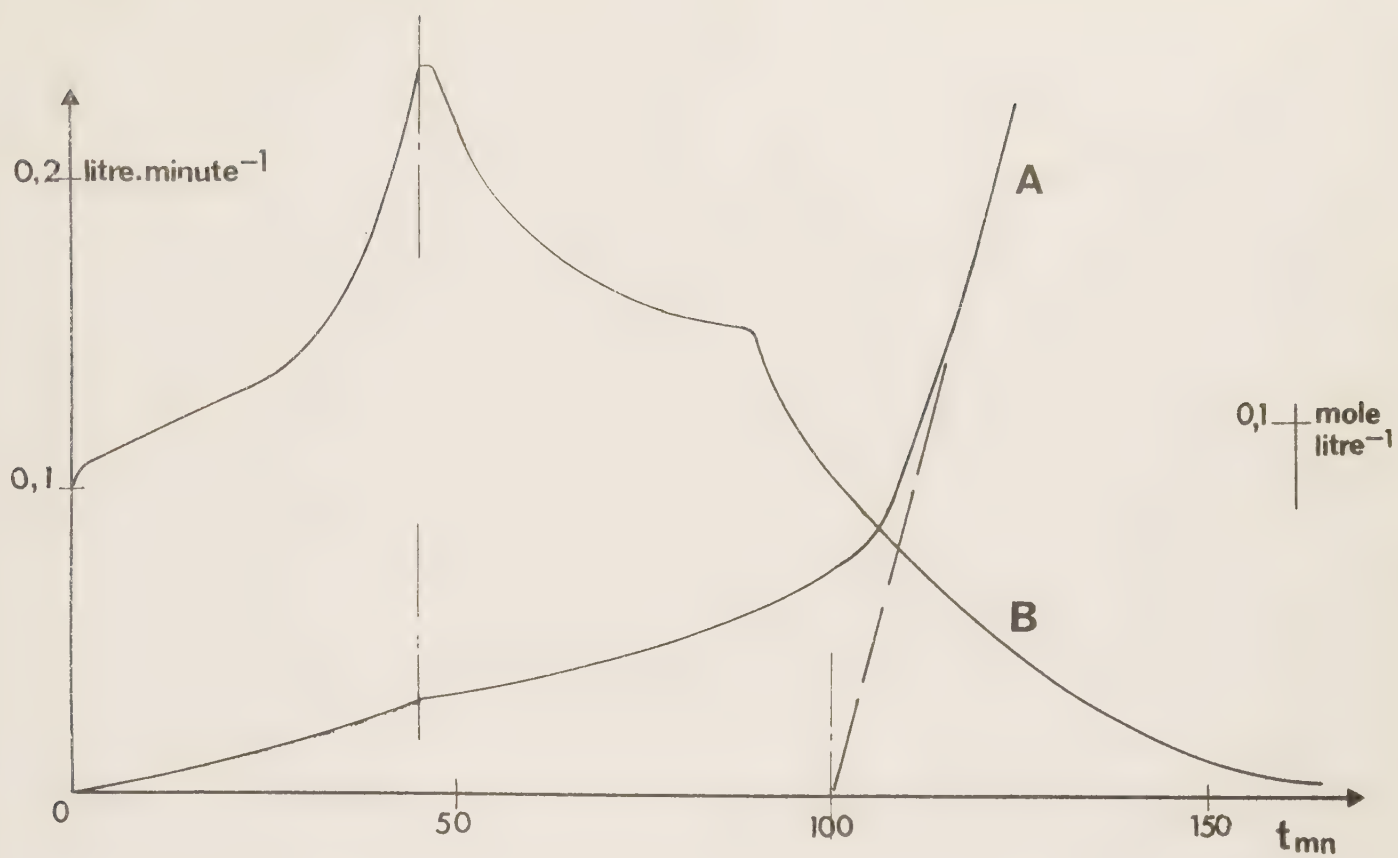
Courbe D - Volume théorique de chlore libéré en litres (échelle de droite)

Courbe E - Volume de chlore dégagé (intégrale de la courbe B)

Courbe F - Différence entre les courbes D et E

Ci-dessous, représentation des différentes vagues d'acidité.





Figures 36-37-38_ FLUORURE DE MAGNESIUM

Strontium

Courbe A - Acidité des solutions en moles par litre (échelle de droite)

Courbe B - Débit instantané de chlore dans la phase gazeuse en litres par minute (échelle de gauche)

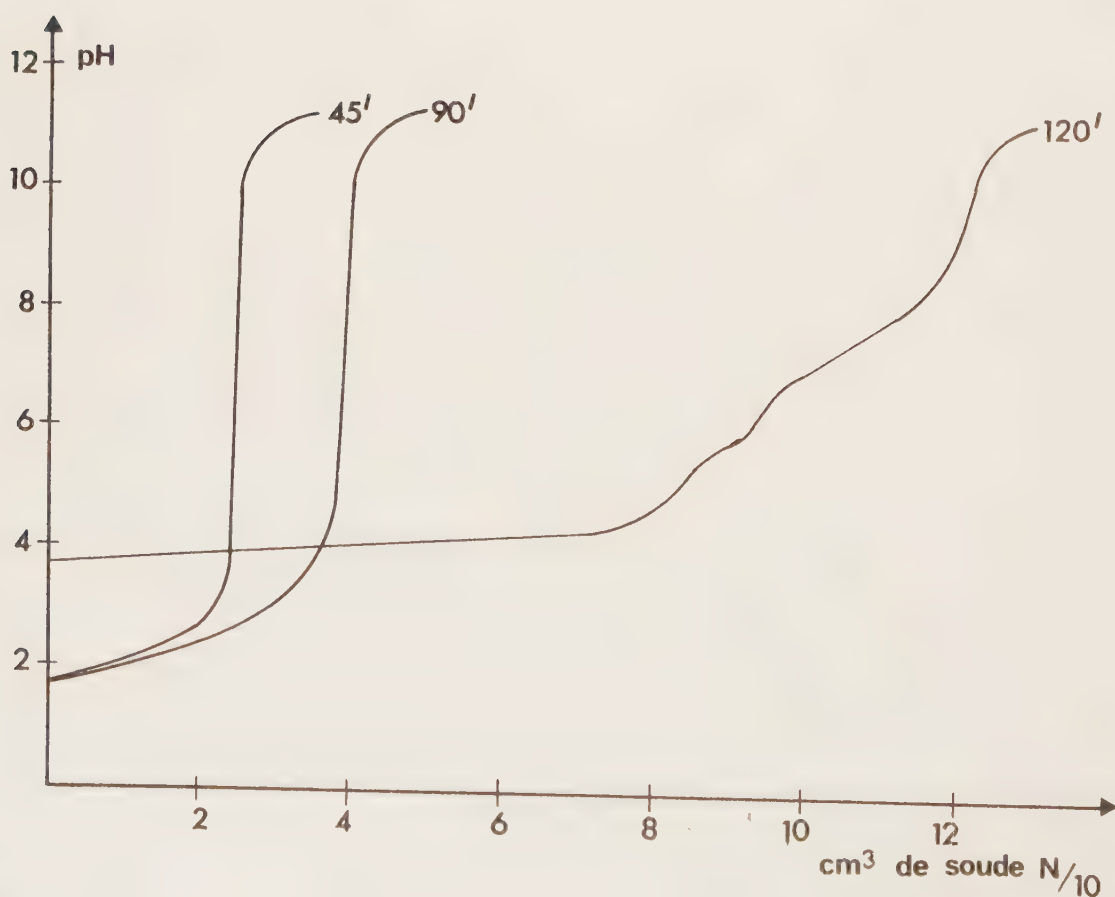
Courbe C - Concentration en ions Cl^- en moles pour trois litres de solution (échelle de gauche)

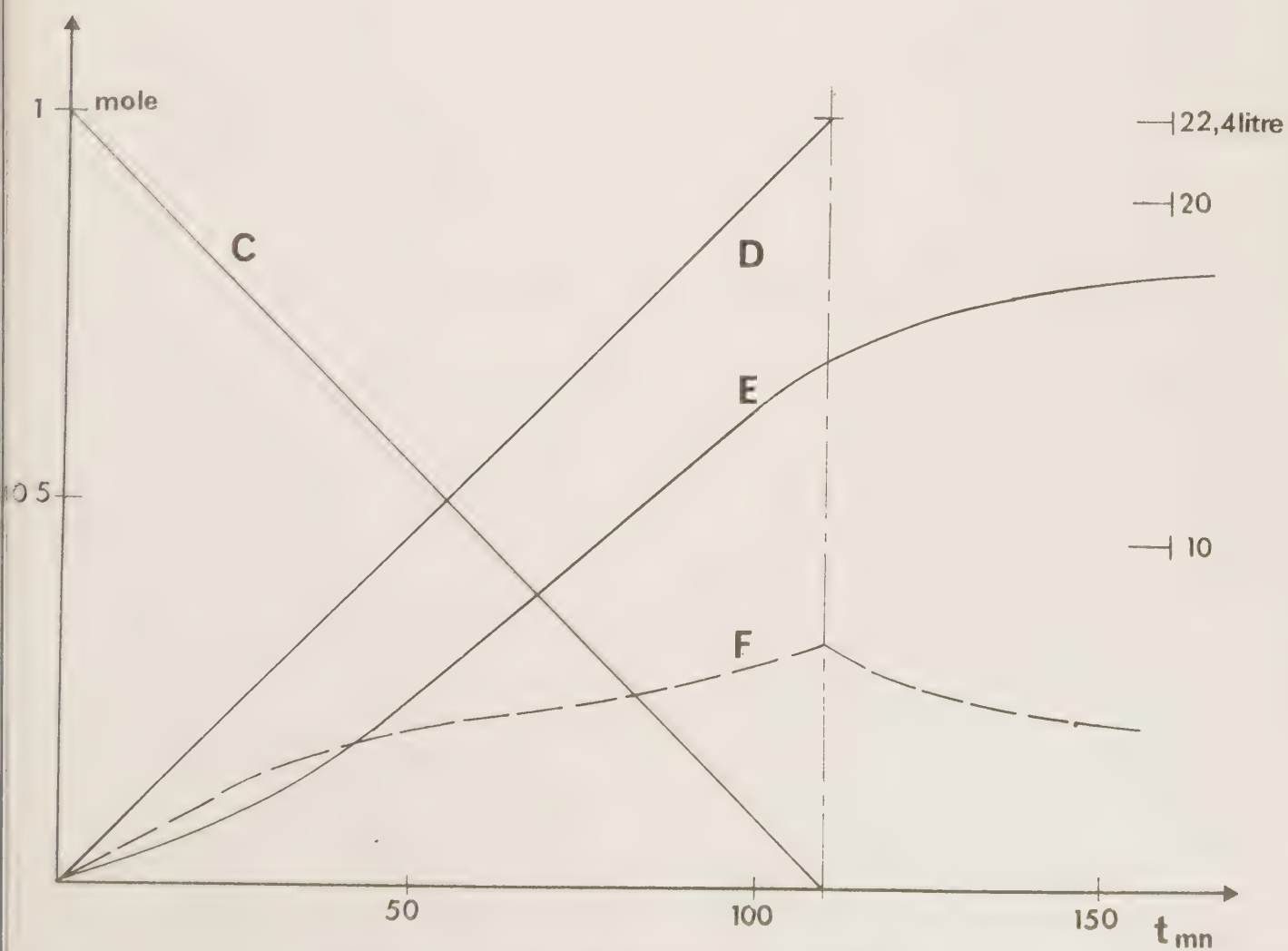
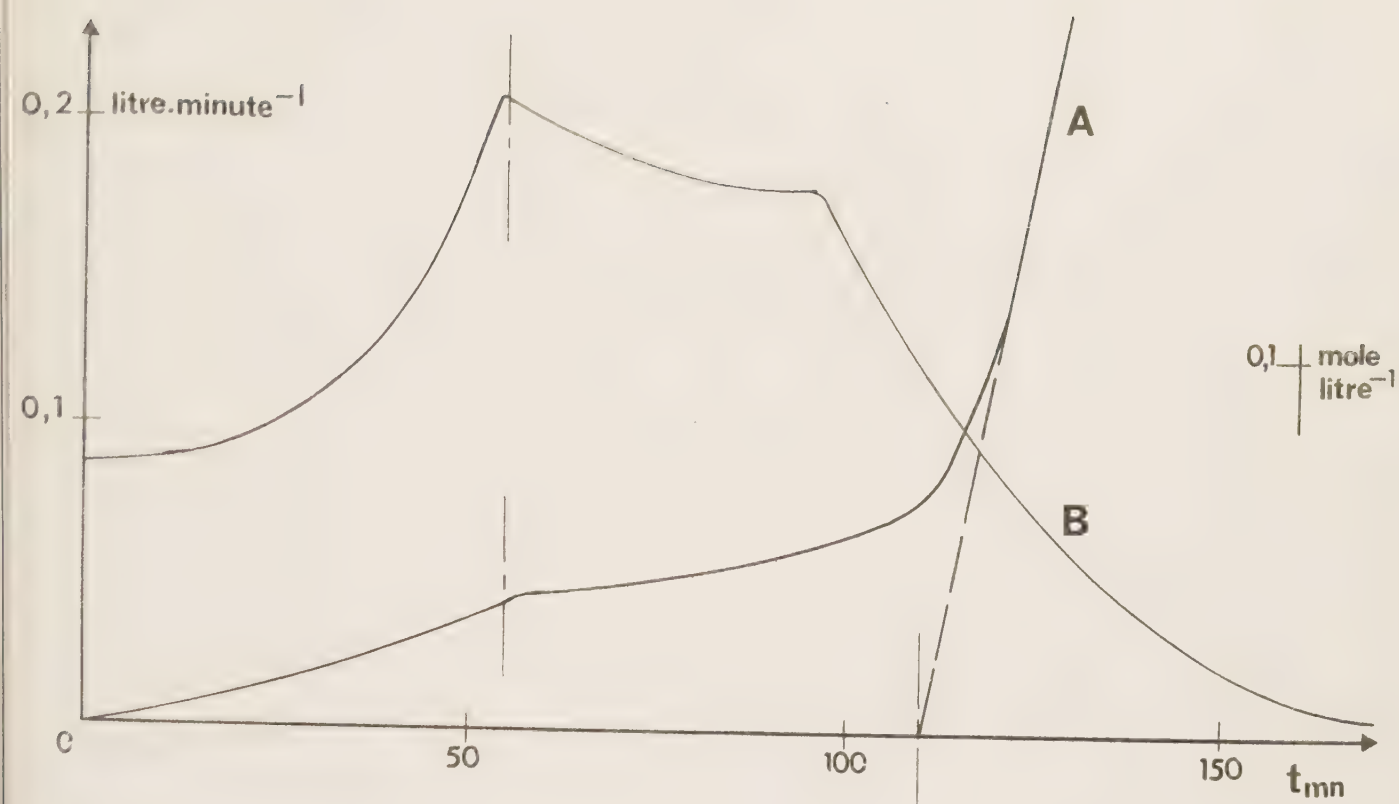
Courbe D - Volume théorique de chlore libéré en litres (échelle de droite)

Courbe E - Volume de chlore dégagé (intégrale de la courbe B)

Courbe F - Différence entre les courbes D et E

Ci-dessous, représentation des différentes vagues d'acidité.



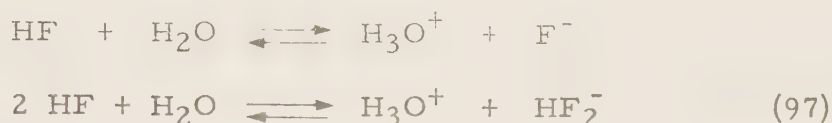


Figures 39-40-41. FLUORURE DE STRONTIUM

dues à l'acide fluorhydrique (pH 5,5 et 9).



La formation de F_2O (95) est mise en doute par certains auteurs (96). L'acide fluorhydrique se dissocie suivant le schéma :



Fluorure	Calcium	Magnésium	Strontium
Région 3	$t > 90 \text{ mn}$	$t > 100 \text{ mn}$	$t > 113 \text{ mn}$
Acidité	Augmentation très rapide		

Nous constatons la formation d'acide fluorhydrique dès que la concentration en ions Cl^- est nulle. L'acide fort (pH initial 2 disparaît). FREDENHAGEN (98) a montré que l'existence d'autres ions que x F^- était incompatible avec la présence d'acide fluorhydrique.

B - FLUORATION DU CHLORURE DE BARYUM

La fluoration du chlorure de baryum se décompose en quatre régions (Figures 42, 43, 44).

1/ Région 1

La concentration en ions chlorure décroît rapidement et correspond à la formation du chlorofluorure de baryum proposé par CAMPBELL (19). La phase intermédiaire $\text{Ba}_2\text{Cl}_3\text{F}$ n'étant pas formée, les réactions de fluoration sont les suivantes :



Baryum

Courbe A - Acidité des solutions en moles par litre (échelle de droite)

Courbe B - Débit instantané de chlore dans la phase gazeuse en litres par minute (échelle de gauche)

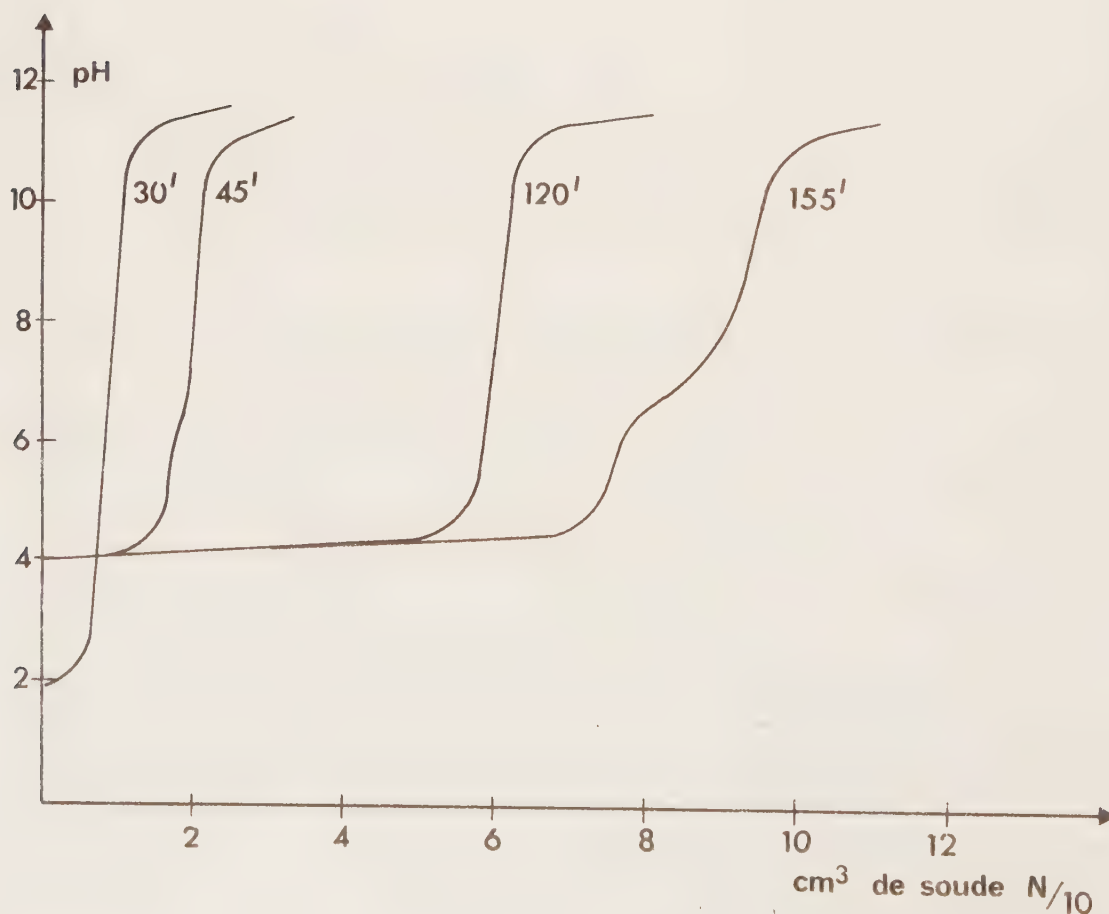
Courbe C - Concentration en ions Cl^- en moles pour trois litres de solution (échelle de gauche)

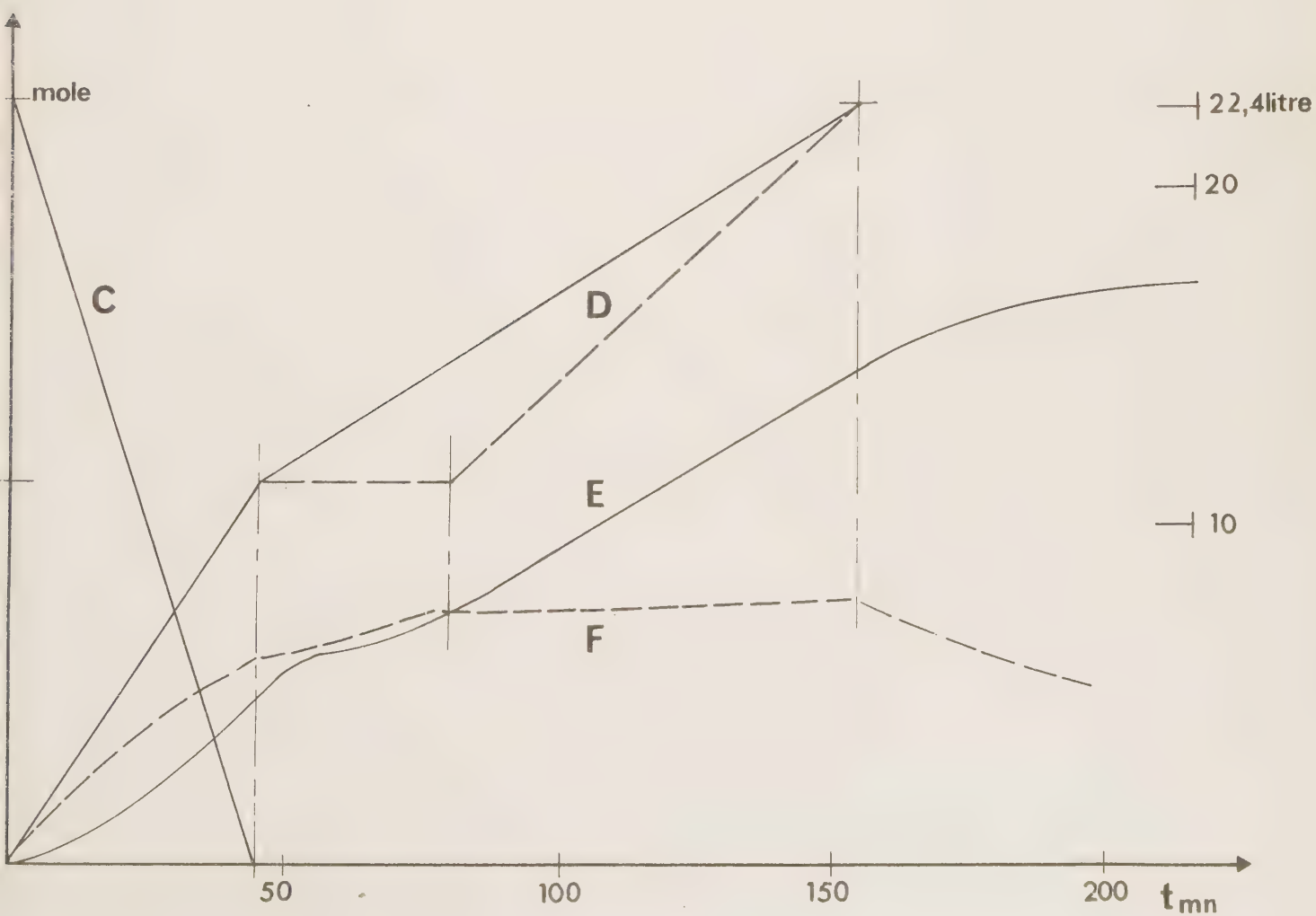
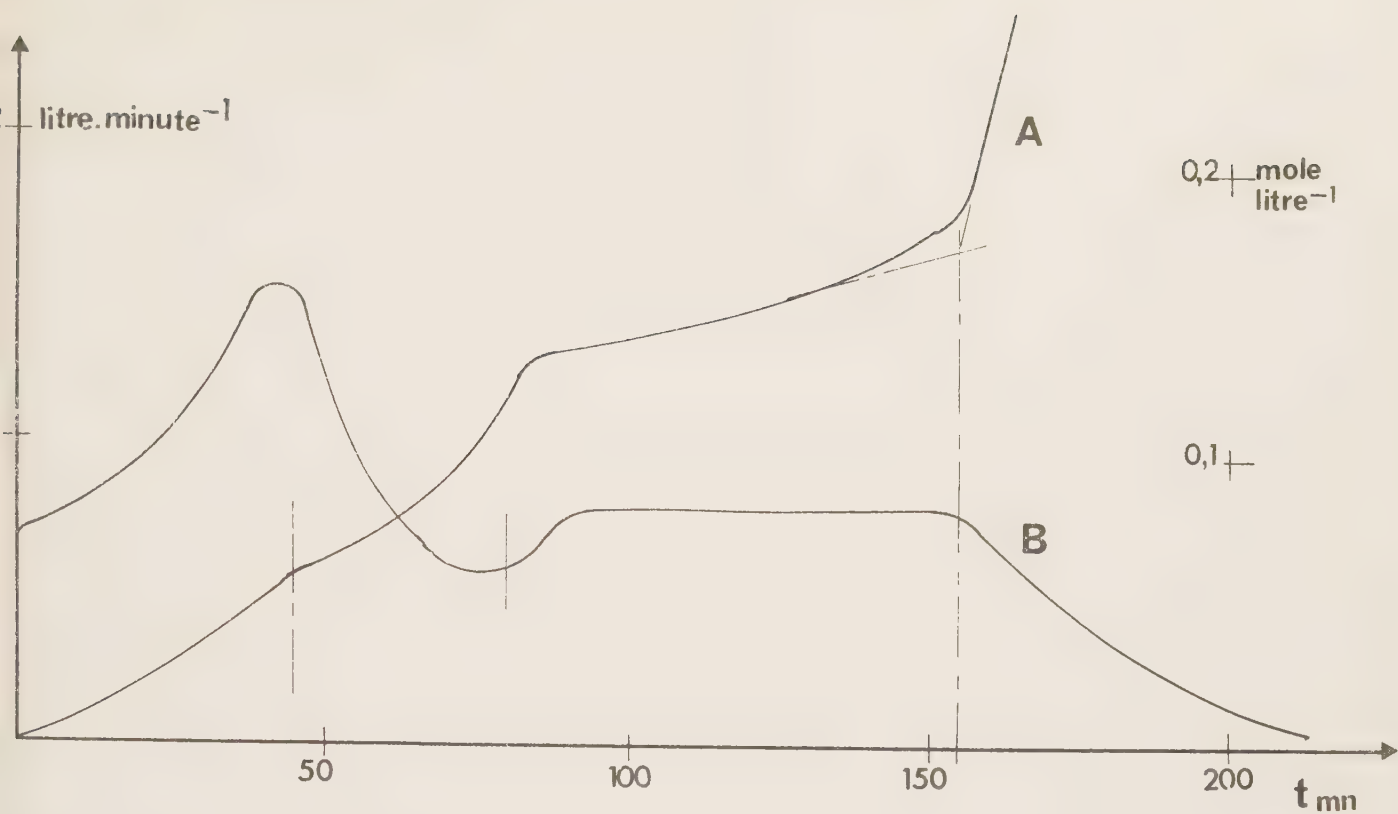
Courbe D - Volume théorique de chlore libéré en litres (échelle de droite)

Courbe E - Volume de chlore dégagé (intégrale de la courbe B)

Courbe F - Différence entre les courbes D et E

Ci-dessous, représentation des différentes vagues d'acidité.





Figures 42-43-44.FLUORURE DE BARYUM



Nous pouvons remarquer suivant les résultats de BRACKETT (99) que l'écart entre l'énergie de réseau du chlorure et du fluorure est plus faible pour le baryum que pour les autres alcalino-terreux pour lesquels le chlorofluorure n'est pas formé.

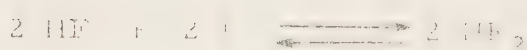
	Magnésium	Calcium	Strontium	Baryum
Energie du réseau	MgF ₂ 696,4	CaF ₂ 623,7	SrF ₂ 592,0	BaF ₂ 559,6
	MgCl ₂ 555,9	CaCl ₂ 531,4	SrCl ₂ 508,5	BaCl ₂ 488,5
E Kcal/mole	140,5	92,3	83,5	71,1

La variation de concentration en ions Cl^- entre les temps 0 et 45 minutes correspond au dégagement théorique d'une demi-mole de chlore. L'écart entre le dégagement théorique et le dégagement réel est important. Il y a formation d'un acide fort (réaction du chlore gazeux sur l'eau suivant le processus défini pour les fluorures de magnésium et de strontium).

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux temps 20 et 40 minutes correspondent à BaClF .

2/ Région 2

Le fluor réagit sur l'eau et donne de l'acide fluorhydrique :



Nous constatons l'apparition de deux vagues d'acidité (virage à pH 5, 5 et 9) et la disparition de l'acidité forte (pH initial 2 - 4).

Il n'y a pas de variation de la phase cristalline. Le dégagement de chlore est très faible. Le spectre de diffraction des rayons X au temps 82 minutes correspond à BaClF.

3/ Région 3

Le dégagement de chlore est linéaire et correspond au dégagement théorique en supposant la réaction terminée à 155 minutes.

La phase cristalline évolue vers un monohydrogénofluorure de baryum sans passer par la formation du fluorure.

Les réactions de fluoration sont les suivantes :



4/ Région 4

Le fluor réagit sur l'eau. L'acidité augmente rapidement (Figure 45). Le pourcentage $\frac{\text{HF}}{\text{H}_2\text{O}}$ est trop faible pour donner des polyhydrogénofluorures.

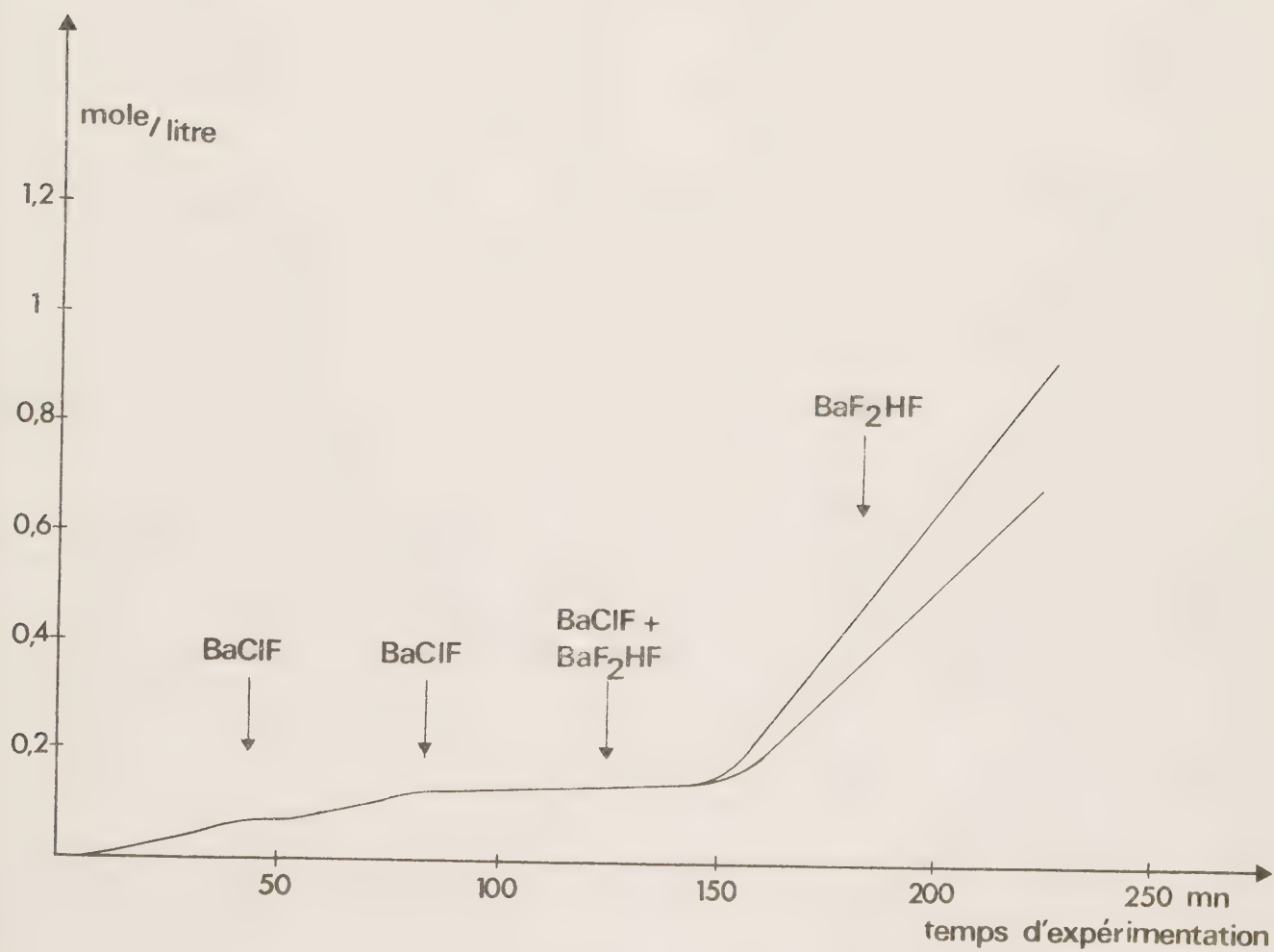


Figure 45 - acidité des solutions et nature des précipités formés.

Formation des hydrogénofluorures

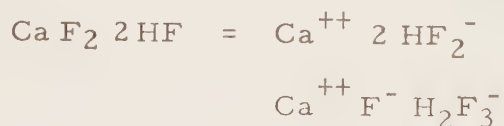
Les études de Résonances Magnétique Nucléaire des monohydrogénofluorures (100) (101) (102) montrent l'existence des ions HF_2^- dans leur structure résultant d'une liaison hydrogène de type F - H - F.

Suivant OPALOVSKII et collaborateurs (103), les structures des hydrogénofluorures de type MeF_2HF (Me = Ba, Sr) contiennent deux anions : F^- et HF_2^- . Les structures s'écrivent :

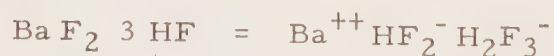
$\text{Sr}^{++}\text{F}^-\text{HF}_2^-$ pour le monohydrogénofluorure de strontium ;

$\text{Ba}^{++}\text{F}^-\text{HF}_2^-$ pour le monohydrogénofluorure de baryum.

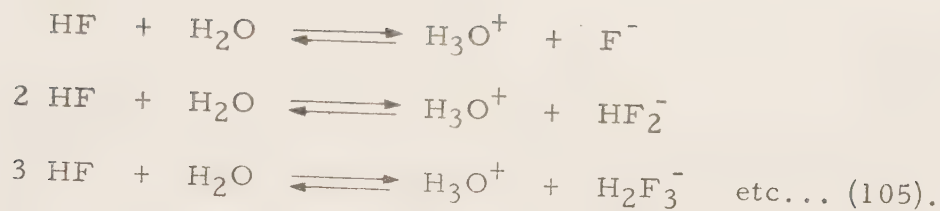
L'accroissement du nombre de molécules d'acide fluorhydrique liées conduit au spectre des ions H_2F_3^- (104), l'hydrogénofluorure de calcium pouvant avoir les deux structures suivantes :



L'hydrogénofluorure de baryum $\text{BaF}_2 \text{ 3 HF}$ contient les deux anions : HF_2^- et H_2F_3^- , soit :



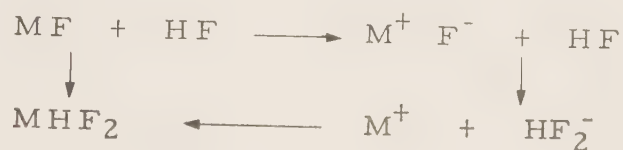
La dissociation de l'acide fluorhydrique dans l'eau, au augmentant les concentrations, conduit aux équilibres :



Les différents anions formés étant responsables des différents degrés de "solvatation" des fluorures, le monohydrogénofluorure de baryum est formé par déplacement de l'ion F^- par HF_2^- .



Suivant WADDINGTON (106) le cycle de formation des hydrogénofluorures à partir des fluorures comporte les étapes suivantes :

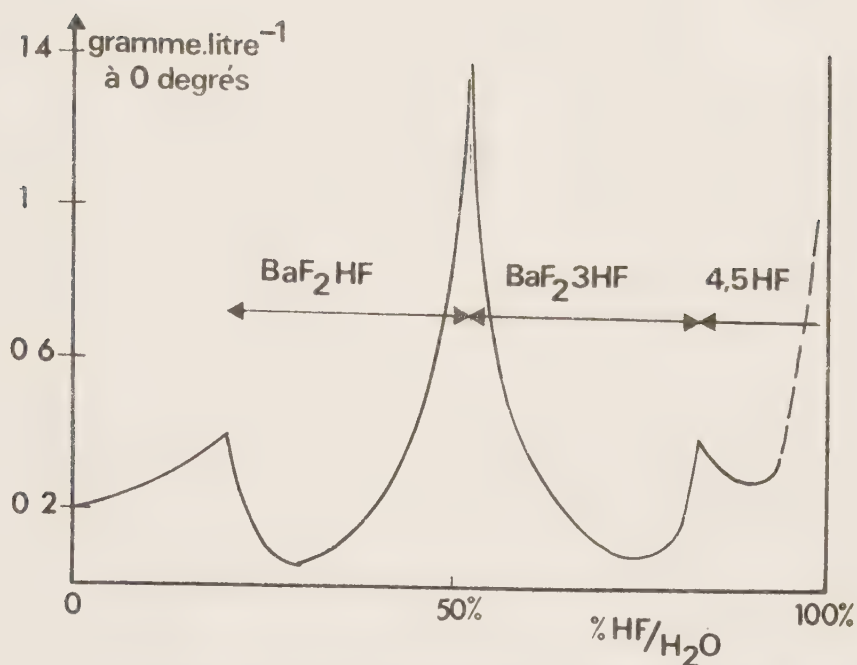


La formation de l'hydrogénofluorure à partir du chlorofluorure de baryum résulte du déplacement de l'ion Cl^- par l'ion HF_2^- , la phase intermédiaire Ba F_2 n'étant pas décelée. La réaction de substitution est alors :

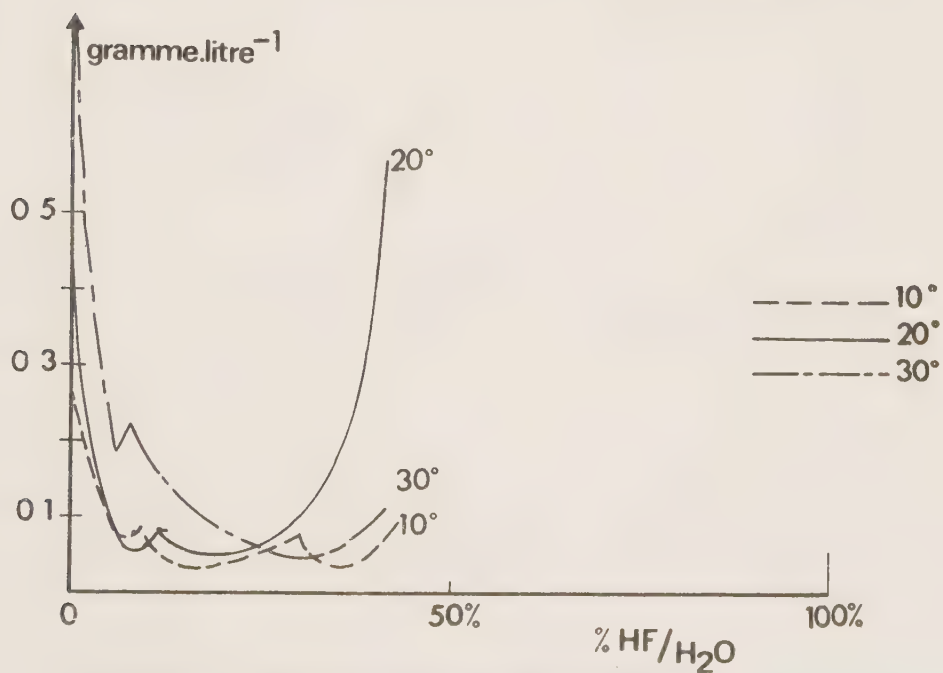


Lors de la formation de l'hydrogénofluorure de baryum, l'acidité des solutions est constante et égale à 0,1 mole par litre. Le rapport $\frac{\text{HF}}{\text{H}_2\text{O}}$ est inférieur à $\frac{2}{1000}$ e en supposant l'acidité due uniquement à l'acide fluorhydrique.

Suivant IKRAMI et collaborateurs (107) la zone de formation des monohydrogénofluorures de baryum et de strontium est déplacée vers



D.D.IKRAMI and N.S. NIKOLAEV _ Russ Jour of inorg Chem _
_16 (3) 1971 _



D.D.IKRAMI, A.S. PARAMZIN, A.N. PIRMATOVA.
Russ Jour of inorg Chem _ 16 (10) 1971 _

Solubilité du fluorure de baryum dans l'acide fluorhydrique

les faibles concentrations en acide fluorhydrique, en augmentant la température de 0 à 30° C.

A 30° C, la solubilité du fluorure de baryum augmente, pour des concentrations $\frac{HF}{H_2O}$ tendant vers 0 (Figures 46). Suivant IKRAMI, la formation de BaF_2HF est impossible à cette température, la dissociation de l'acide fluorhydrique prédominant sur la solvation.

Températures	0°	10°	20°	30°
$BaF_2 \rightarrow BaF_2HF$ (103) (A)	$18 < HF < 52$	$9 < HF < 30$	$12 < HF < 40$	pas d'hydrogénéofluorure
$BaFCl \rightarrow BaF_2HF$ (B)			$HF < 0,2 \%$	

Domaine de concentration $\frac{HF}{H_2O}$ entraînant la formation du monohydrogénéofluorure de baryum

(A) suivant IKRAMI et collaborateurs

(B) notre étude.

C - ETUDE DE L'HYDROGENOFLUORURE DE BARYUM

1/ Dosage chimique

Un échantillon de 5 grammes de fluorure de baryum formé, lavé sous acétone et séché sous vide est décomposé à 350° C sous débit d'azote.

Les gaz formés bullent dans de l'eau distillée. L'acidité de la solution est dosée par neutralisation à la soude en fin d'expérience.

Le dosage correspond à 0,245 mole d' HF . Soit pour une mole de BaF_2HF $0,245 \times 195,3/5 = 0,96$ mole d' HF , ce qui correspond à l'équation :



le léger déficit pouvant correspondre à une réaction de l'acide fluorhydrique sur les parois de l'installation métallique.

Un dosage de fluor effectué sur le même échantillon au service central de microanalyse du C.N.R.S. donne 27,4 grammes de fluor pour 100 grammes de produit brut. Le déficit en fluor observé (la valeur stoechiométrique est de 29,2 grammes de fluor pour 100 grammes de BaF_2HF) pouvant provenir d'une décomposition incomplète du fluorure de baryum, sa température de fusion étant très élevée (1280° C suivant RUFF (108)).

2/ Décomposition thermique

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre en continu la variation de poids de l'échantillon en fonction de la température.

La courbe de la figure 47 représente la perte de poids d'un échantillon d'hydrogénofluorure de baryum en fonction du temps pour une montée linéaire de température de 12° par heure.

Courbe A : décomposition sous vide dynamique

Courbe B : décomposition à la pression atmosphérique sous un débit d'azote de balayage de 2,5 litres par heure.

La perte totale de poids en milligrammes par gramme correspond à la perte d'une mole d'acide fluorhydrique par mole de BaF_2HF suivant la réaction :



Sous vide, la cinétique de la réaction peut être considérée du premier ordre, l'avancement de la réaction dans un processus isotherme s'écrivant :

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = k (a - \alpha) \quad (\text{I})$$

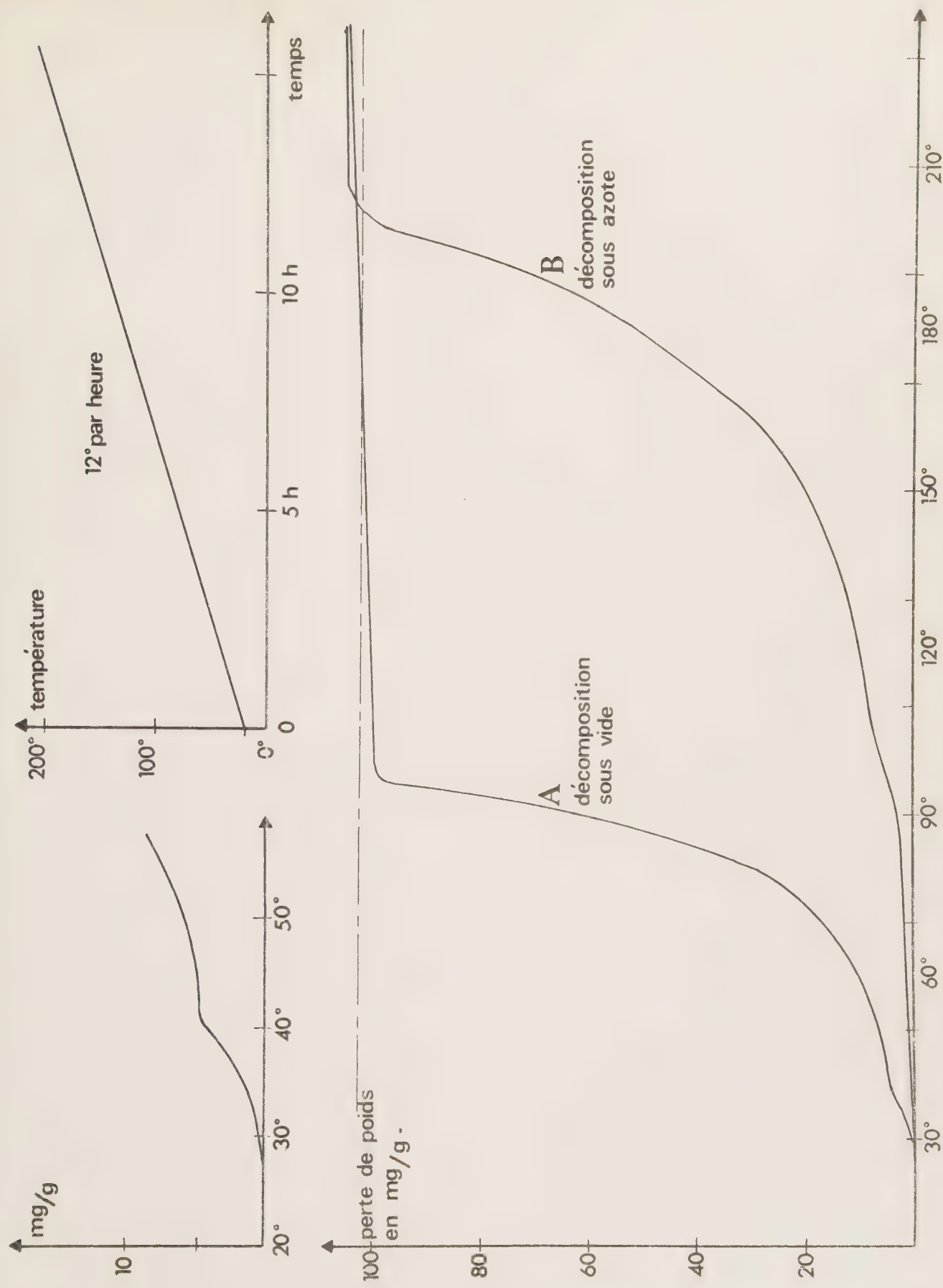


Figure 47 - Décomposition thermique de l'hydrogénéofluorure de baryum -

a est le nombre de molécules totales
 α est le nombre de molécules dissociées
 k est donné par la loi d'ARRHENIUS :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R T}\right) \quad (II)$$

E = énergie d'activation du processus
 T = température absolue
 R = constante des gaz parfaits

(I) et (II) entraînent :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R T}\right) (a - \alpha)$$

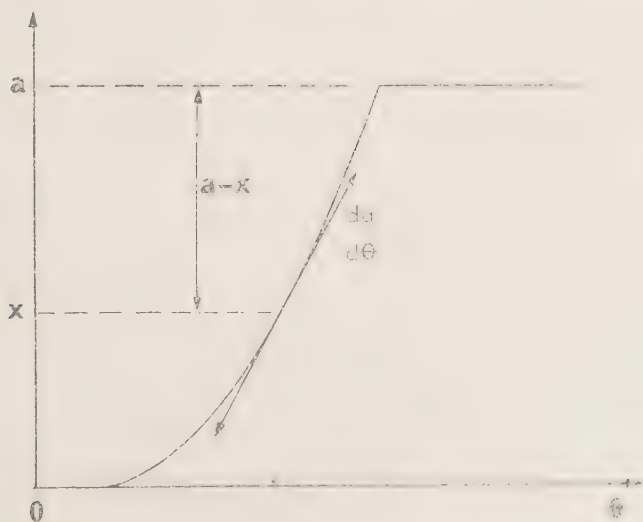
soit :
$$\frac{d\alpha}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R T}\right) (a - \alpha)$$

$\frac{d\theta}{dt}$ est constant (montée linéaire de température), nous avons alors :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = k_1 \exp\left(-\frac{E}{R T}\right) (a - \alpha)$$

d'où

$$\log \frac{d\alpha}{d\theta} + \log \frac{1}{(a - \alpha)} = K - \frac{E}{R T}$$



Pour un point quelconque de la courbe thermogravimétrique, $\frac{d\alpha}{d\theta}$ est la pente de la tangente au point considéré ; $a - \alpha$ étant le nombre de molécules non dissociées, c'est à dire, l'écart entre le poids perdu et le poids total à perdre.

Si nous portons en coordonnées logarithmiques $\frac{d\alpha}{d\theta (a-\alpha)}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (Figure 48), la pente de la droite représente l'énergie d'activation du processus considéré.

$$\underline{E_a = 25 \text{ Kcal/mole sous vide}}$$

- Sous pression atmosphérique, en montée rapide de température, la réaction n'obéit pas à une loi du premier ordre. Les processus régissant la réaction sont complexes. Suivant l'avancement, la vitesse de décomposition est contrôlée, soit par la vitesse de germination, soit par la vitesse de diffusion.

La cinétique peut être représentée sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (a - \alpha)^n$$

n étant l'ordre de la réaction.

Plusieurs méthodes (109 à 112) ont été proposées permettant le calcul de l'énergie d'activation à partir des courbes thermogravimétriques pour des montées en température de quelques degrés par minute.

- Sous pression atmosphérique, en montée lente en température, (13° par heure), la pression partielle d'acide fluorhydrique est encore négligeable ainsi que les phénomènes de diffusion. Le processus peut encore être considéré comme du premier ordre (n = 1).

L'énergie d'activation calculée suivant la loi :

$$\log \alpha + \log \frac{1}{a - \alpha} = K - \frac{E}{R T}$$

nous donne 17,8 Kcal/mole (Figure 49).

Ces résultats sont accord avec OPALOVSKY (39) qui donne pour valeur 16,7 Kcal/mole pour la décomposition de BaF₂HF, valeur calculée par la méthode d'HOROWITZ et METZGER (113) dans le cas d'un processus hétérogène.

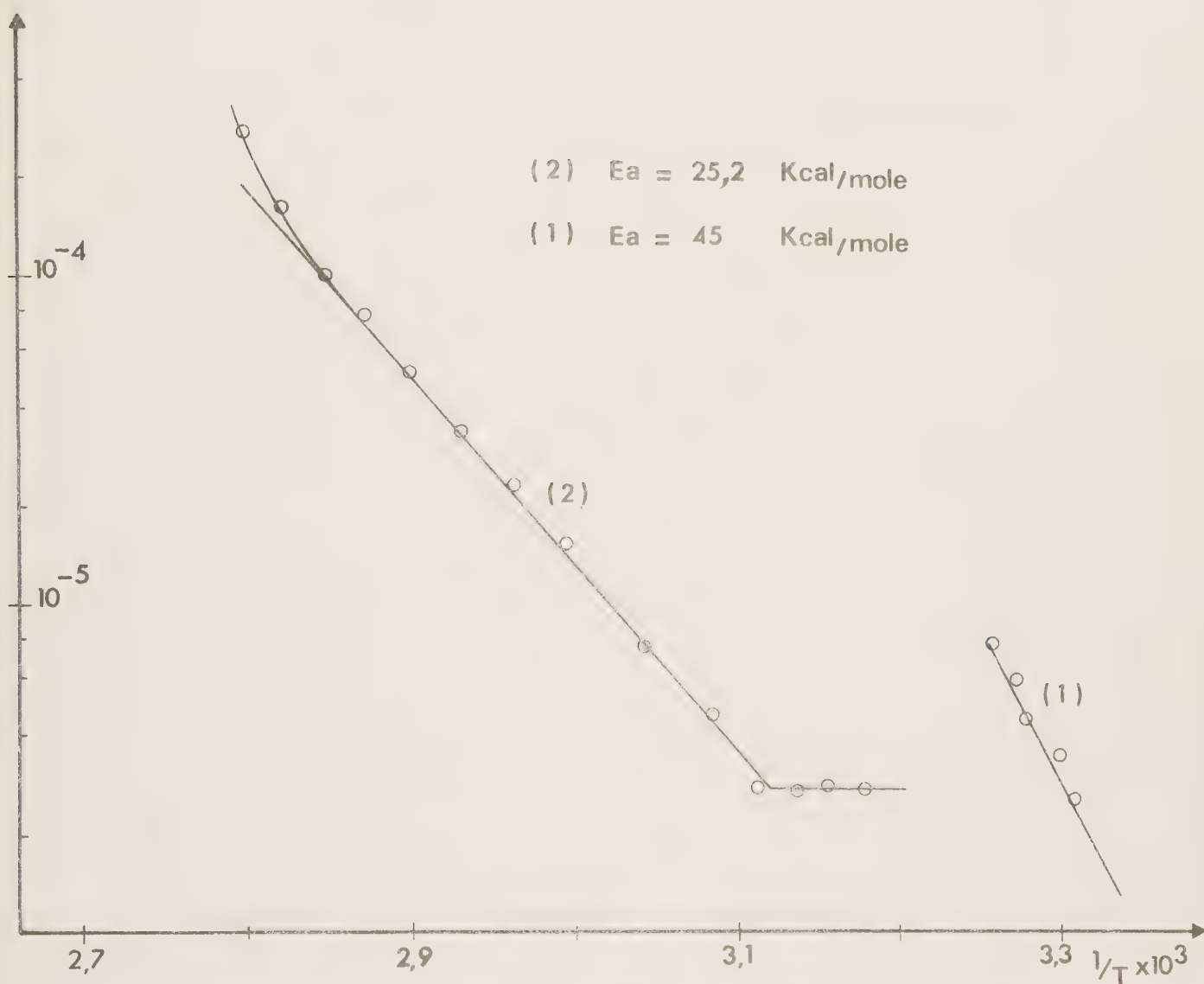


Figure 48 - énergie d'activation de BaF_2HF (décomposition sous vide)

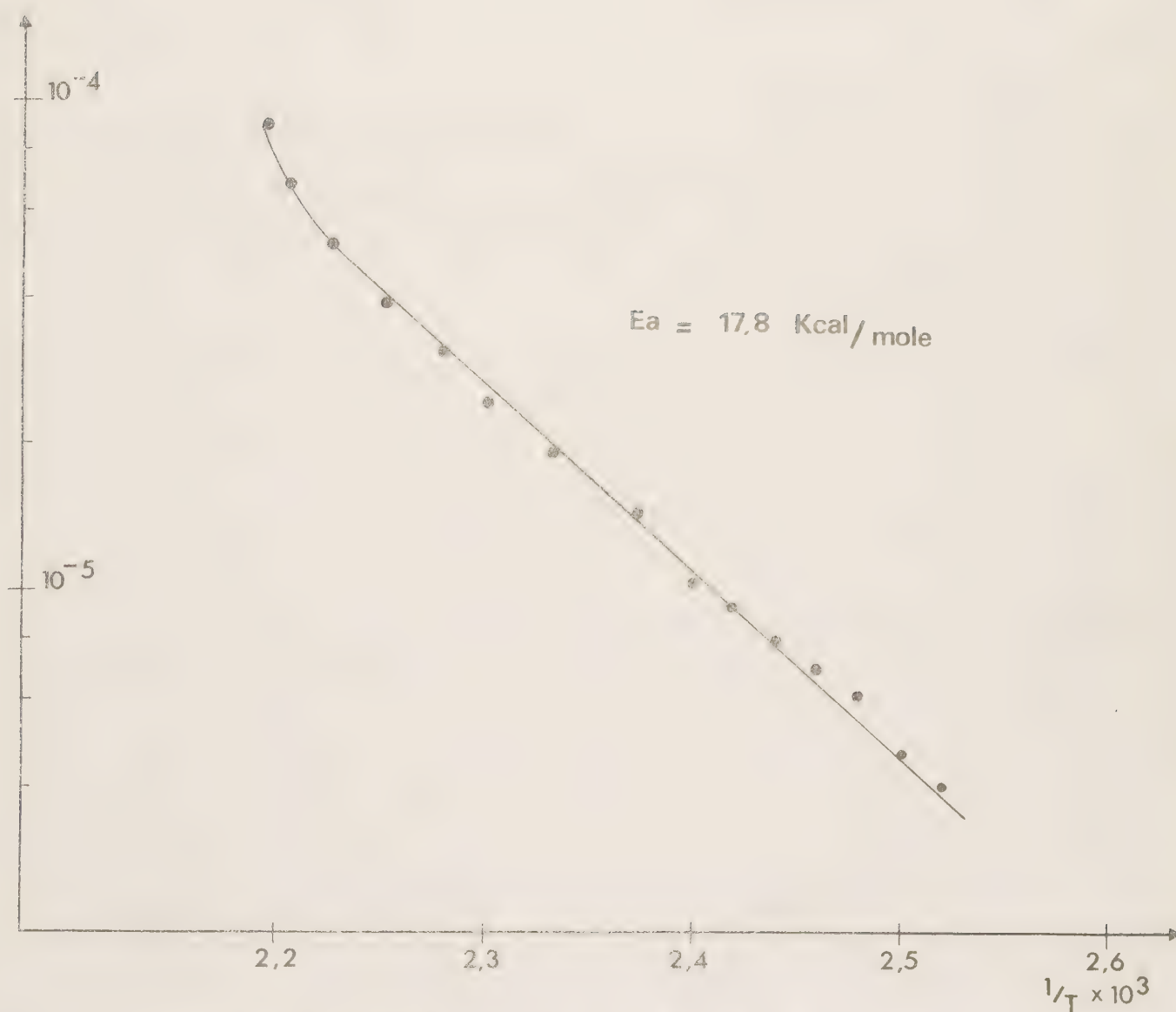


Figure 49 - énergie d activation de BaF_2HF (décomposition sous N_2)

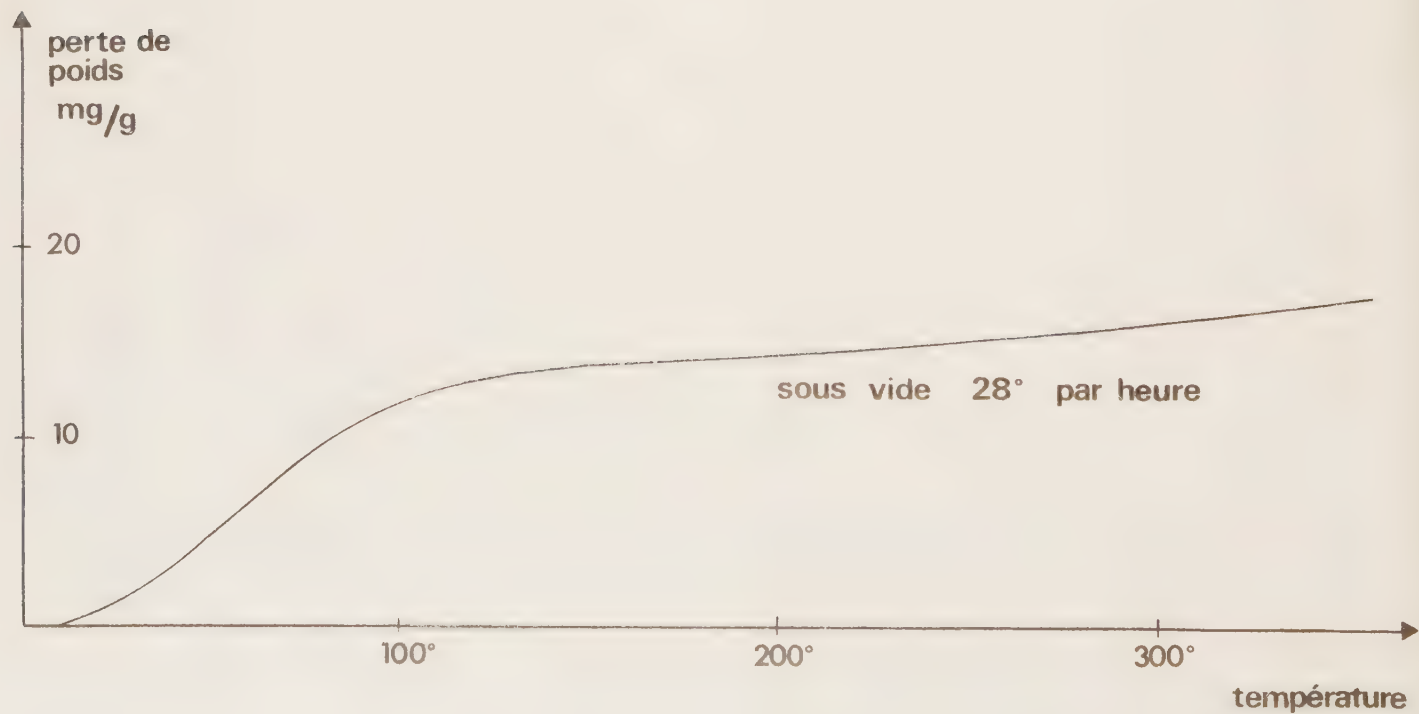
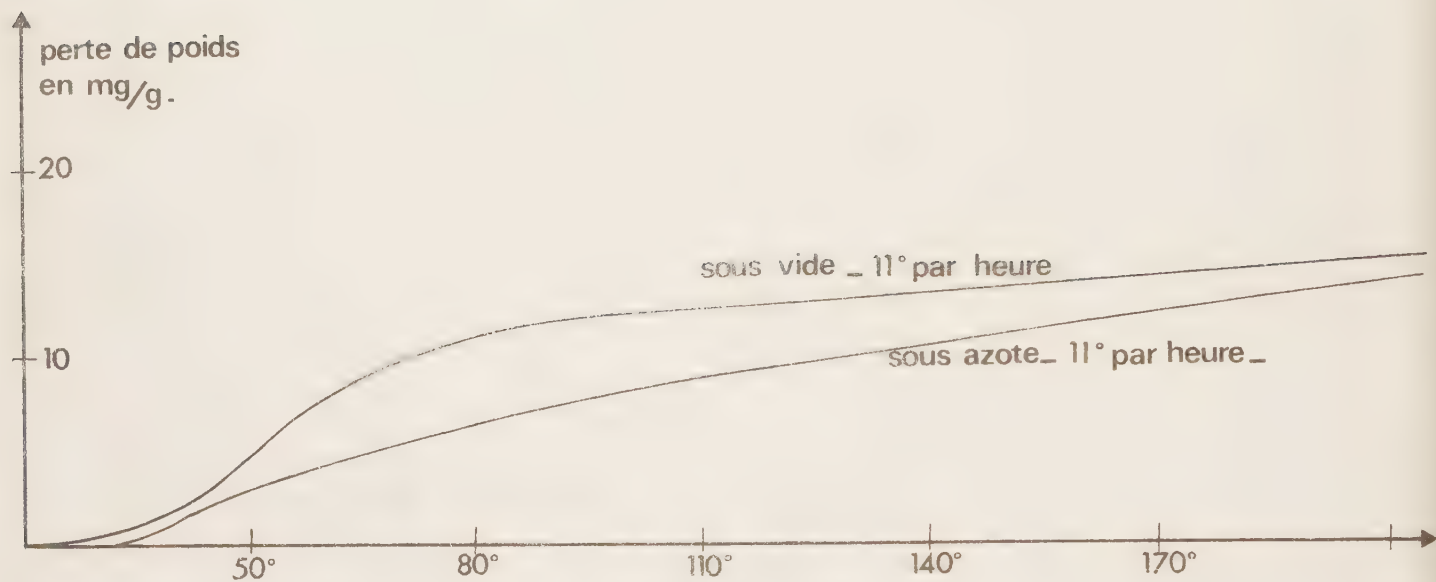


Figure 50 - perte de poids des fluorures de strontium.

Une étude de dégazage sur un échantillon de fluorure de strontium de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ donne une perte de poids de 18 milligrammes par gramme, soit une perte de poids inférieure à 2 % (Figure 50).

La courbe de dégazage est représentative d'une désorption classique de molécules physisorbées.

L'étude spectroscopique des gaz désorbés fait apparaître les pics de l'air et les pics 18 et 20 de l'eau et de l'acide fluorhydrique. A partir de 500°C , le rapport des pics $\frac{20}{18}$ augmente, probablement par hydrolyse superficielle du fluorure suivant le schéma proposé par MESSIER (114) :



Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution des structures des poudres. (Tableau 51)

Ce tableau montre la formation de l'hydrogénofluorure de baryum à partir du chlorfluorure de baryum.

- Après 20, 40 et 80 minutes d'expérimentation, les diagrammes sont identiques et ne comportent que les raies du chlorofluorure de baryum (échantillons A).

- Après 125 minutes d'expérience, le diagramme B comporte les raies du chlorfluorure de baryum (raies fortes) et les raies de l'hydrogénofluorure de baryum qui apparaissent faiblement.

- Le diagramme obtenu après 180 minutes d'expérience ne comporte que les raies de l'hydrogénofluorure de baryum (C).

Abréviations : F raie forte
f raie faible
m raie moyenne
t très

Distances réticulaires mesurées pour trois échantillons

A - BaFC1 (diagramme identique pour les temps 20, 40, 82 mn)

B - BaFC1 + BaF₂HF (125 minutes de réaction)

C - BaF₂HF (180 minutes de réaction)

A		B		C	
d Å	Intensité	d Å	Intensité	d Å	Intensité
		4,82		4,82	
		4,51	f	4,51	F
3,76	t F	3,76	t F		
3,59	f	3,59	f		
		3,58	f	3,58	t t F
				3,45	m
		3,30	f	3,30	m
		3,21	f	3,21	t F
				3,13	m
				3,11	m
3,08	t F	3,08	t F		
2,76	F	2,76	F		
				2,69	
		2,62	f	2,62	F
		2,54		2,54	m
				2,47	
				2,39	
2,32	F	2,32	F		
		2,15	f	2,15	t F
2,13	F	2,13	F		
		2,11		2,11	F
		2,09	f	2,09	F
2,02	m	2,02	m		
		1,99		1,99	m
		1,98		1,98	m
				1,95	
				1,94	
		1,89		1,89	
		1,87		1,87	
1,83	F	1,83	F		
		1,82		1,82	m
1,81	t f	1,81			
		1,73		1,73	
				1,71	
1,64	f	1,64	f		
				1,62	
				1,60	
1,58	f	1,58	f		
				1,55	
				1,53	

Les principales raies de l'hydrogénofluorure de baryum obtenu sont comparées :

a) au diagramme de diffraction X publié par IKRAMI et NIKOLAEV (33) ;

b) au diagramme obtenu par le Commissariat à l'Energie Atomique (115) à partir d'un échantillon préparé par action de l'acide fluorhydrique sur le fluorure de baryum (Tableau 52).

BaF ₂ HF (notre étude)		BaF ₂ HF (115)	BaF ₂ HF (33)	
d Å	Intensité	d Å	d Å	Intensité
4,51	m	4,53		
		4,18		
		3,82		
3,58	t t F	3,58		
			3,49	m
3,45	m	3,46		
3,30	m	3,30	3,28	t t F
3,21	t F	3,20		
3,13	f		3,14	
3,11	f			
2,69				
2,62	F	2,62	2,60	m
2,54	m	2,54		
2,47		2,47	2,49	
2,39		2,39		
2,15	t F	2,15	2,19	F
2,11			2,12	
2,09	m	2,08		
1,99				
1,98	m	1,98		

Tableau 52

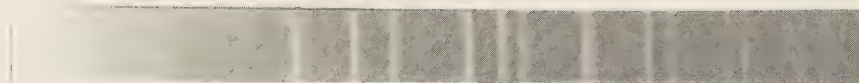


Diagramme de diffraction du Chlorofluorure de Baryum (raie $K\alpha$ Co) _



Diagramme de diffraction du monohydrogénofluorure de Baryum .

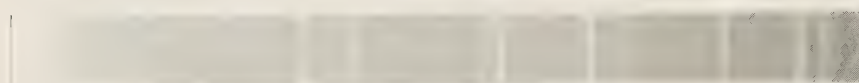
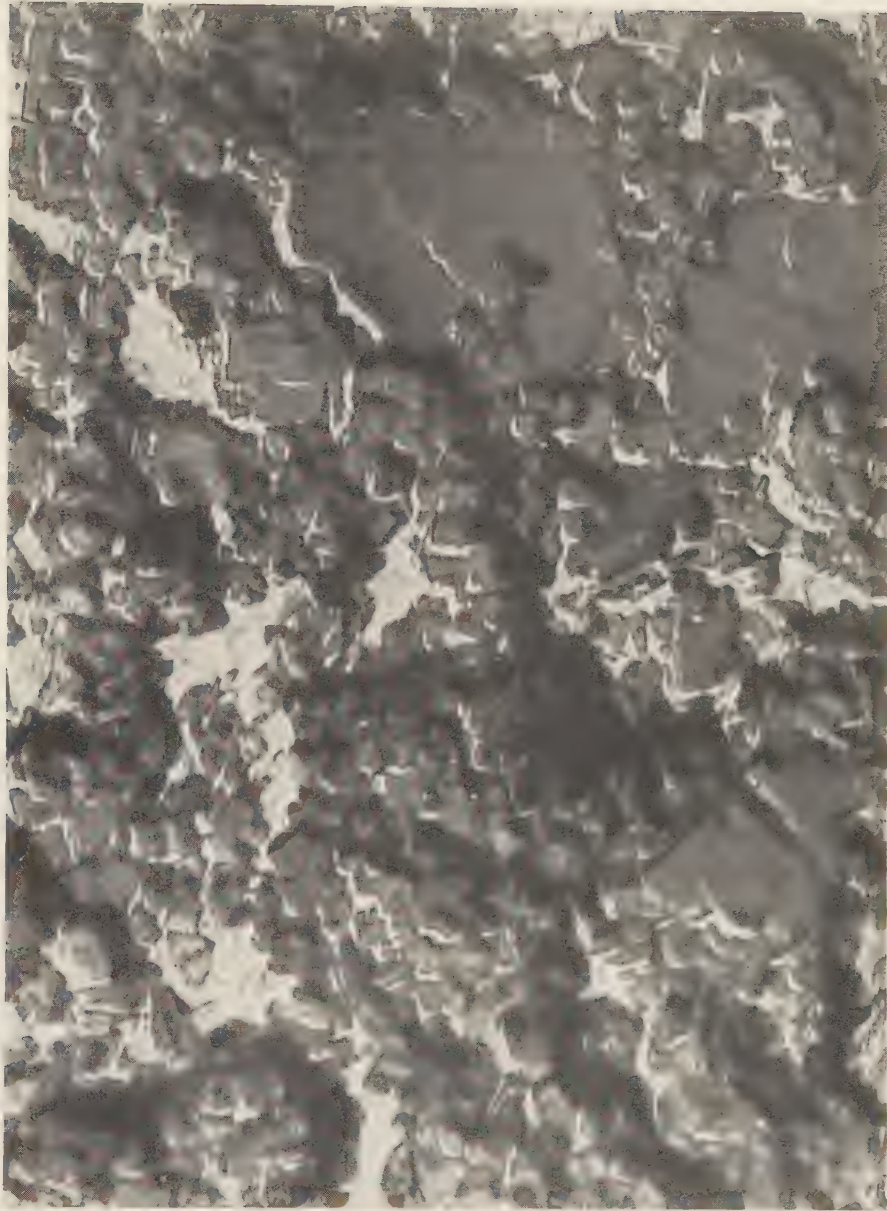


Diagramme de diffraction du monohydrogénofluorure de Baryum
après décomposition thermique à 300°C .



10 μ

hydrogénofluorure de baryum



← 1μ →

fluorure de strontium

CONCLUSION

La fluoration en phase liquide des chlorures de calcium, magnésium et strontium conduit aux fluorures correspondants.

Les chlorofluorures de calcium, de magnésium et de strontium ne sont pas formés en phase aqueuse.

Le chlorofluorure de baryum, étape intermédiaire de la fluoration du chlorure de baryum, conduit à la formation d'hydrogénofluorure de baryum $\text{Ba F}_2\text{HF}$. Les résultats expérimentaux suggèrent un mécanisme de substitution de l'ion Cl^- par l'ion HF_2^- .

Les concentrations d'acide fluorhydrique nécessaires à l'obtention de l'hydrogénofluorure de baryum à partir du chlorofluorure de baryum sont très inférieures à celles nécessaires pour obtenir l'hydrogénofluorure à partir du fluorure de baryum.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. B. YATSIMIRSKIY - Journal of general chemistry, 17,
p. 2019 (1947)
- (2) MOISSAN - Bull. Soc. Chim., 5, p. 152 (1891)
- (3) MOISSAN - Ann. Chim. Phys., 12, p. 524 (1887)
- (4) TODD - Journal Amer. Chem. Soc., 71, 4115 (1949)
- (5) NAYLOR - Journal Amer. Chem. Soc., 67, 150 (1945)
- (6) GAY-LUSSAC, THENARD - Ann. Chim. Phys., 69, 204 (1809)
- (7) BERZELIUS - Ann. Chim. Phys., 61, 256 (1807)
- (8) WETZEL - Central Min. Geol., 441 (1921)
- (9) N. K. VOSKRESENSKAYA, G. A. BUKHALOVA - Journal of general
chemistry, 21, 1957 (1951)
- (10) C. POULENC - Ann. Chim. Phys., 7, 1 à 77 (1894)
- (11) OKAMOTO, NISIOKA - Sci. Rep. Tohoku, 24, 145 (1935)
- (12) FELDMANN - English patent 15295 (1889)
- (13) FREMY - Ann. Chim. Phys., 47, 12 (1856)
- (14) E. P. DERGUNOV, A. G. BERGMAN - Journal of Phys. Chem., 22,
625 (1948)
- (15) VOLFKOVICH, GABRIELOVA - J. Appl. Chem. U.S.S.R., 25,
381 (1952)
- (16) MEYERHOFFER - English patent 303760
- (17) BOHM, NICLASSEN - Z. anorg. Chem., 132, 1 (1923)
- (18) PLATO - Z. physik Chem., 58, 350 (1907)

- (19) A. N. CAMPBELL, A. J. R. CAMPBELL - Trans. Fard. Soc.
35-241 (1939)
- (20) E. FESSENDEN, S. Z. LEWIN - J. Amer. Chem. Soc.,
77-4221 (1955)
- (21) I. V. TANANAEV - Zh. O Khimi., 11-270 (1941)
- (22) I. V. TANANAEV - Zh. O Khimi., 11-214 (1938)
- (23) CADY - J. Amer. Chem. Soc., 56-1431 (1934)
- (24) RUFF, STAUB - Z. Anorg. Chem., 212-399 (1933)
- (25) I. G. RYSS - The Chemistry of fluorine and its inorganic
compounds. Goskhimizdat, Moscow (1956)
- (26) O. K. SOKOLOV, A. I. BELYAEV - Russ. Journal of inorganic
Chem., 7-681 (1962)
- (27) A. W. JACHE, G. CADY - J. Phys. Chem., 56-1106 (1952)
- (28) CLIFFORD, MORRIS - J. Inorg. and Nuclear Chem., 5-71 (1957)
- (29) S. T. PAVLENCO - Z. Anorg. Chem., 315-136 (1962)
- (30) N. S. NIKOLAEV - Izv. Sibir Otd Akad Nauk SSSR, 4 (2), 3-12
(1968)
- (31) E. D. RUCHKIN, D. D. IKRAMI, N. S. NIKOLAEV - Dokl. Akad.
Nauk, SSSR, 174 (6), 1349-1351 (1967)
- (32) A. A. OPALOVSKII and N. I. TYULENEVA - Izvestiya Akad. Nauk
SSSR, N° 2 p. 268-271 (1969)
- (33) D. D. IKRAMI, N. S. NIKOLAEV - Russian Journal of inorganic
Chem., 16 (3), 428-430 (1971)
- (34) D. D. IKRAMI, N. S. NIKOLAEV - Russian Journal of inorganic
Chem., 16 (6), 900-902 (1971)
- (35) D. D. IKRAMI, N. S. NIKOLAEV - Russian Journal of inorganic
Chem., 15 (9), 1313-1314 (1970)
- (36) D. D. IKRAMI, N. S. NIKOLAEV, A. S. PARAMZIN, A.
KURBANBEKOV - Russian Journal of inorg. Chem., 16 (3),
425-426 (1971)

- (37) J. D. COX, D. HARROP - Trans. Farad. Soc., 61, 1328 (1965)
- (38) A. R. MILLER - Journal Phys. Chem., 71, 1144 (1966)
- (39) A. A. OPALOVSKII, V. E. POKROV, T. D. FEDOTOVA - Journal of thermal analysis, Vol. 1, 301-310 (1969)
- (40) D. D. IKRAMI, A. S. PARAMZIN - Dokl. Akad. Nauk Tadzh, SSSR, 13 (1), 40-43 (1970)
- (41) WICKE, FRANK - Angew Chem., Vol. 66, p. 701 (1954)
- (42) COTTRELL - Strengths of chemical bonds, Butterworths Scientific Publications, London (1954)
- (43) J. M. TEDDER - Chemistry and industry, 508 (1955)
- (44) L. A. BIGELOW, J. D. CALFEE - J. Amer. Chem. Soc., Vol. 59, p. 2772 (1937)
- (45) P. C. ANSON, J. M. TEDDER - J. Chem. Soc., 4390 (1957)
- (46) F. SMITH, M. STACEY, J. C. TATLOW, J. K. DAWSON, B. R. THOMAS - J. Appl. Chem., 2, p. 97 (1952)
- (47) W. BOCKEMULLER - Ann. Chem., Vol. 20, p. 506 (1933)
- (48) MILLER, BIGELOW - Advances in fluorine chemistry, Dr J. H. SIMONS, Academic Press, New York, (1950)
- (49) R. B. FISHER - Annal. Chimie Acta, Vol. 22, p. 508-514 (1960)
- (50) CARTER - Ind. Eng. Chem., Vol. 20, p. 1195 (1928)
- (51) KOHLRAUSCH - Z. Physik Chem., Vol. 64, p. 129 (1908)
- (52) R. B. FISCHER - Anal Chimie Acta, Vol. 22, p. 501-507 (1960)
- (53) Rapport C. E. A., N° 2308 (1963)
- (54) P. DELVALLE - Bull. Soc. Chim. Fr., Vol. 8, p. 1611 (1963)
- (55) G. CHARLOT - L'analyse qualitative, Masson Ed., p. 287 (1957)
- (56) S. BRUNAUER, P. EMMETT, E. TELLER - Journal Amer. Chem. Soc., Vol. 60, p. 309 (1938)

- (57) C. D. HODGMAN, R. C. WEAST, S. M. SELBY - Handbook of Chemistry and Physics, Ohio, Cleveland (1965)
- (58) J. J. ABASSIN, P. BARBERI, Y. GUILLOUET, O. HARTMANSHENN, J. LAMBARD, J. MACHEFER, J. MICHEL - Rapport C.E.A. R 2932 (1966)
- (59) M. A. PINKUS, L. De BROUCKERE - Journal de Chimie Physique, Vol. 25, p. 605 (1928)
- (60) G. MARUCCI et L. NICODEMO - Chem. Eng. Sci., Vol. 22, p. 1259 (1967)
- (61) G. A. ELTON et R. G. PICKNETT - Gaz-liquid and Liquid-liquide surface, Butterworths Publications, London (1957)
- (62) K. KOIDE, S. KATO, Y. TANAKA, H. KUBOTA - J. Chem. Eng., Japan, Vol. 1, 1 (1968)
- (63) G. E. CHARLES et S. G. MASON - J. Coll. Science, Vol. 15, 236 (1950)
- (64) S. HARTLAND - Instr. Chem. Eng., Symp-Ser., 26-88 (1967)
- (65) V. K. LA MER - Nucléation théorie revue. Industrial and engineering chemistry, Vol. 44 (6), p. 1270-77 (1952)
- (66) H. L. FRISCH, J. C. PHILLIPS - J. Chem. Phys., Vol. 21 (12) p. 2158-61 (1953)
- (67) VOLMER - Kinetic der Phasenbildung, Dresden, Leipzig, p. 130-212 (1939)
- (68) C. ZEINER - J. Appl. Phys., Vol. 20, p. 950 (1949)
- (69) F. E. LUBORSKY - J. of Phys. Chem., Vol. 61, p. 1336-40 (1957)
- (70) A. TOVBORG JENSEN - Z. Phys. Chem., A. 180, p. 93-116 (1937)
- (71) N. V. PHILIPS - Gloeilampenfabrieken, English Patent N° 37823/56 Netherlands, 14-12-1955
- (72) A. PACKTER - Z. für physik chem., Vol. 207, p. 210-22 (1957)
- (73) A. PACKTER - J. of Chem. Soc., p. 2393-2404 (1956)
- (74) G. H. JONKER - Thèse, Utrecht (1943)
- (75) L. KAMPMANN, M. KAHLWEIT - Berichte der Bunsengesellschaft Vol. 61, 15-81 (1948)

- (76) E. J. W. VERWEY, H. R. KRUYT - Z. Physik Chem., A 167,
p. 137 (1934)
- (77) I. M. KOLTHOFF - Chem. Weekblad, Vol. 29, p. 362 (1932)
Vol. 31, p. 526 (1934)
- (78) H. REISS, V. K. LAMER - J. of Chem. Phys., Vol. 18, p. 1-10
(1950)
- (79) F. C. COLLINS, J. P. LEINWEBER - J. of Phys. Chem., Vol. 60,
p. 389-394 (1956)
- (80) V. K. LA MER, R. H. DINEGAR - J. Amer. Chem. Soc., Vol. 72,
p. 4847-4854 (1950)
- (81) VON WEIMARN - Chem. Rev., Vol. 2, p. 217 (1926)
- (82) H. STEINOUR - Indust. Engng Chem., Vol. 36, p. 618 (1944)
- (83) W. W. RUBEY - U. S. G. S. Prof. Paper, 165 A (1930)
- (84) A. G. OGSTON - J. of Phys. Chem., Vol. 65, p. 51-53 (1961)
- (85) A. D. MAUDE, R. L. WHITMORE - Brit. J. Applied Physics, Vol. 9
p. 477-482 (1958)
- (86) G. J. KYNCH - Trans. Farad. Soc., Vol. 48, p. 166-172 (1952)
- (87) K. O. PEDERSEN - J. of Physical Chemistry, Vol. 62, p. 1282-90,
(1958)
- (88) H. B. WEISER - Colloid Chemistry, Second edition, John Wiley and
Son inc., New York, Capmann et Hall, London (1950)
- (89) GORTNER - Colloid Symposium Monograph, n° 5, p. 179 (1928)
- (90) R. WOLFF - Kolloid Z., Vol. 150, p. 71-81 (1957)
- (91) R. LEENAERTS - Rev. Univers. des Mines Belges, Vol. 109,
p. 197-207 (1966)
- (92) L. R. DREVESKRACHT, G. A. THIEL - Amer. J. of Science,
Vol. 239, p. 689-700 (1941)
- (93) GUTMANN - Halogen Chemistry, Vol. 1, Academic Press, London,
New York (1967)

- (94) R. BOUGON, M. CARLES, J. AUBERT - C. R. Acad. Sc., Paris, t. 265, série C, p. 179-182 (1967)
- (95) N. S. NIKOLAEV, I. M. MALIOUKOV - Zh. Neorg. Khim., SSSR, Vol. 2 (7), p. 1587-1590 (1957)
- (96) MELLORS - Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol. 1, Longmann and Co. (1957)
- (97) I. G. RYSS - The chemistry of fluorine and its inorg. compounds, Scientific, technical and chemical literature, Moscou, p. 76-77 (1956)
- (98) K. FREDENHAGEN, CADENBACH - Z. Phys. Chem., Vol. 146, p. 245 (1930)
- (99) T. E. BRACKETT and E. B. BRACKETT - J. of Phys. Chem., Vol. 69 (3), p. 3611-3614 (1965)
- (100) I. T. VANG, F. I. SKRIPOV - Dolk Akad Nauk, SSSR, Vol. 136, p. 58-60 (1961)
- (101) R. HAQUE, L. W. REEVES - J. Amer. Chem. Soc., Vol. 89 (2), p. 250-252 (1967)
- (102) A. A. OPALOVSKII, T. D. FEDOTOVA, S. P. GABUDA - Izv Sib Otd Akad Nauk, Ser Khim Nauk, Vol. 2, p. 95 (1968)
- (103) A. A. OPALOVSKII, T. D. FEDOTOVA, S. P. GABUDA, D. D. IKRAMI - Zh. Strukturnoi Khimii, Vol. 9 (2), p. 202-206 (1968)
- (104) R. J. BLINC, Z. TRONTELY, B. VOLAVSEK - J. Chem. Phys., Vol. 44, p. 1028 (1966)
- (105) R. P. BELL, K. N. BASCOMBE, J. C. Mc COUBREY - J. Chem. Soc., 1286 (1956)
- (106) T. C. WADDINGTON - Trans. Farad. Soc., Vol. 54, p. 25-33, (1958)
- (107) D. D. IKRAMI, A. S. PARAMZIN, A. N. PIRMATOVA, N. S. GAMBURG - Russ. Jour. of inorganic chemistry, Vol. 16 (10), p. 1479-1481 (1971)
- (108) RUFF, LE BOUCHER - Z. Anorg. Chem., Vol. 219, p. 376 (1934)
- (109) B. D. STEPIN, G. R. ALLAKHVERDOV, G. M. SEREBRENNIKOVA - Russ. Journal of physical chemistry, Vol. 43 (10), p. 1377-1379 (1969)

- (110) E. S. FREEMAN, B. CARROLL - J. of Physical Chemistry,
Vol. 62, p. 394-397 (1958)
- (111) C. D. DOYLE - J. Appl. Polymer. Sci., Vol. 5, p. 285 (1961)
- (112) G. O. FILOYAN, O. S. NOVILOVA - Russ. Journal of Inorganic
chemistry, Vol. 12 (3), p. 313-315 (1967)
- (113) H. H. HOROWITZ, G. METZGER - Analytical chemistry, Vol. 35,
p. 1464-1467 (1963)
- (114) D. R. MESSIER - J. of the Amer. Ceram. Soc., p. 452, sept. 1965
- (115) O. HARTMANSHENN - Communication personnelle (1972)

Vu.

es membres du jury : *

Wah *Gluney*
Steichus

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Daniyan

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 5 septembre 1979

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J.B.
J. BOIDIN

